PRACE
CENTRALNEGO LABORATORJUM CUKROWNICZEGO
W LATACH 1928 — 1931

TRAVAUX
DU LABORATOIRE CENTRAL
DE L'INDUSTRIE SUCRIÈRE
POLONAISE
EN 1928 — 1931

Podał
Prof. KAZIMIERZ SMOLEŃSKI

II

WARSZAWA
NAKŁADEM INSTYTUTU PRZEMYSŁU CUKROWNICZEGO W POLSCE.
1 9 3 2

Prace Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego w latach 1928 — 1931.

PRACE
CENTRALNEGO LABORATORJUM CUKROWNICZEGO
W LATACH 1928 — 1931

TRAVAUX
DU LABORATOIRE CENTRAL
DE L'INDUSTRIE SUCRIÈRE
POLONAISE
EN 1928 — 1931

Podał
Prof. KAZIMIERZ SMOLEŃSKI

II

257

WARSZAWA
NAKŁADEM INSTYTUTU PRZEMYSŁU CUKROWNICZEGO W POLSCE.
1932

DRUKARNIA TECHNICZNA, SPÓŁKA AKCYJNA, WARSZAWA, ul. CZACKIEGO 3-5.

Przedmowa.

W 1929 r. wyszły drukiem „Prace Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego w latach 1926—1927". Na wiosnę 1931 r. rozpoczęliśmy przygotowanie do druku następnego tomu „Prac C. L. C.". Ze względu na zwłokę, spowodowaną chorobą Kierownika C. L. C., tom ten opuszcza prasę dopiero we wrześniu 1932 r. Do tomu tego wchodzą prace, wykonane przez Kierownika C. L. C. i jego współpracowników i ogłoszone drukiem w „Gazecie Cukrowniczej" głównie w latach 1929 i 1930. Część tych prac umieszczona była w „Gazecie" pod ogólnym tytułem: „Działalność Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego w latach 1929 i 1930"[1]). Niektóre z tych ostatnich prac w wydaniu niniejszem zostały zaopatrzone w rysunki i wykresy, których brakowało w „Gazecie Cukrowniczej"[2]). Oprócz prac, wykonanych przez pracowników C. L. C., umieszczamy w tomie niniejszym trzy prace, wykonane przez głównego chemika cukrowni i rafinerji w Dobrzelinie, p. A. Szymańskiego[3]). Czynimy to ze względu na bliskie pokrewieństwo tematów tych prac z tematami, opracowywanemi w C. L. C., oraz ze względu na naukowy poziom tych prac.

Podobnie, jak w tomie poprzednim, każda z prac zaopatrzona została w streszczenie w języku polskim oraz w przekład tego streszczenia w języku francuskim. Przekładu dokonała p. inż. M. Werkenthin, której składam za to serdeczne podziękowanie. W pracy redakcyjnej przy układaniu niniejszego tomu dzielnie mi dopomagał p. inż. W. Reicher, za co mu i na tem miejscu dzięki czynię. Trud prowadzenia korekt spadł w głównej mierze na barki p. inż. T. Pietrzykowskiego, któremu za jego żmudną pracę również dziękuję.

Niniejszy tom „Prac C. L. C." ukazuje się w dobie ostrego kryzysu ekonomicznego i ciężkiej sytuacji polskiego przemysłu cukrowniczego; niech będzie jednym z dowodów dbałości polskich organizacyj przemysłu cukrowniczego o naukowy rozwój chemji i technologji cukru! Chcę wierzyć, że następny tom, który winien ukazać się w 1934 r., zastanie cukrownictwo nasze znów w dobrym stanie. Przetrwajmy!

prof. *K. Smoleński.*

Warszawa, Wrzesień 1932 r.

---

[1]) Gazeta Cukrownicza, **68**, 1931 r., str.: 9, 63, 92, 121, 269, 309, 387, 535; **69**, str.: 391, 423,487.

[2]) Rysunki Nr. Nr.: 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 40, 41, 42, 43, 64, 65 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 101, 103, 104.

[3]) Prace: XLV, XLVI i XLVII.

O działalności Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Polsce.

Referat wygłoszony w Poznaniu na VIII Zjeździe Cukrowników Rzeczypospolitej Polskiej w dniu 22 czerwca 1929 r.

Rapport sur l'activité de l'Institut de l'Industrie Sucrière Polonaise.

Instytut Przemysłu Cukrowniczego w Polsce jest instytucją bardzo młodą, jest dzieckiem niedawno minionej przeszłości, powstał bowiem w końcu 1927 r., w którym to czasie Rada Naczelna P. P. C. zatwierdziła projekt utworzenia wydziału mechaniczno-cieplnego i wydziału elektrotechnicznego, jak również wydziału ochrony buraka cukrowego od chorób i szkodników, wydział bowiem chemiczno-technologiczny utworzony został pod nazwą Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego jeszcze w roku 1898 przez Związek Cukrowni b. Królestwa Polskiego i od tego czasu istnieje bez przerwy.

Zadaniem naszego Instytutu jest, jak wiadomo, prowadzenie badań w zakresie cukrownictwa i pokrewnych z niem gałęzi wiedzy, zużytkowanie tych badań do celów praktycznych i szerzenie wiedzy, mającej na celu rozwój techniczny i organizacyjny przemysłu cukrowniczego; oprócz tego celem tego Instytutu jest być czynnikiem pobudzającym i zagrzewającym do współpracy i do wysiłku twórczego w dziedzinie naszej specjalności wszystkich inteligentnych pracowników, poświęcających się cukrownictwu; Instytut nasz zatem pragnąłby być ośrodkiem naukowo-fachowym w stosunku do techniki cukrowniczej.

Zobaczymy poniżej, jak Instytut przez czas swego krótkiego istnienia wywiązał się ze swych obowiązków i zadań.

I.

Zadania Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego zostały określone w 1902 roku i do dnia dzisiejszego nic do nich dodać nie można; obejmują one:

1) badania nad technologicznemi zjawiskami podczas fabrykacji cukru,
2) badania i ulepszenia kontroli chemiczno-technicznej,

3) badania materjałów pomocniczych, używanych w cukrownictwie, w szczególności węgla i smarów,
4) ocenę wynalazków i ulepszeń fabrykacyjnych,
5) analizy dla cukrowni i firm z cukrownictwem związanych,
6) walkę z sacharyną,
7) prowadzenie kursów i zajęć laboratoryjnych dla chemików i adeptów cukrownictwa.

Wydział chemiczno-technologiczny Instytutu, będący pod dyrekcją prof. K. Smoleńskiego, składa się z dwóch działów: działu czysto analitycznego i działu chemiczno-technologicznego.

Dział analityczny wykonał za czas od 1.X 27 do 1.X 28 — 860 analiz w 3539 oznaczeniach, z których 67% analiz nadesłanych przez cukrownie zrzeszone i 33% analiz nadesłanych przez firmy postronne. W analizach, nadesłanych przez cukrownie zrzeszone, produkty cukrowe stanowiły 45,5% ogółu analiz, wykonanych przez dział analityczny, różne produkty 8%; w produktach, nadesłanych przez firmy postronne, analizy produktów cukrowych stanowiły 12,7% ogółu analiz, a analizy różnych produktów 20%.

Według jakości wykonano ważniejszych analiz, jak następuje:

106	analiz	melasów i cukrzyc,
59	,,	buraków,
345	,,	cukrów i produktów cukrowych,
117	,,	materjałów opałowych,
46	,,	nawozów sztucznych,
49	,,	smarów,
60	,,	nasion buraczanych,
10	,,	wody,
12	,,	gleby,
11	,,	żużli i popiołów i t. d.

Dyrektor C. L. C. prof. K. Smoleński wraz z personelem pomocniczym przeprowadził w okresie sprawozdawczym szereg badań w kilkunastu cukrowniach nad działaniem automatycznych pieców wapiennych, nad wyrobem cukru białego i surowego jednocześnie, nad wartością techniczną różnych gatunków węgli odbarwiających, rozpoczął obszerne badania nad cechami charakterystycznemi polskich cukrów białych z kamp. 1927/28 roku; badania te obejmują 150 próbek cukru z różnych cukrowni; zbadał skład chemiczny osadu, tworzącego się w turbokompresorze gazu saturacyjnego; zbadał skład chemiczny gumy, zawartej w zlepkach cukrowych, nadesłanych z jednej cukrowni, oraz wykonał badania bakterjologiczne śluzu z blach błotniarkowych z tejże cukrowni, wykrywając w zlepkach dekstran, a w śluzie bakterje „Leuconostoc"; następnie zbadał skład chemiczny osadów, tworzących się z wysączyn z kotłów parowych w 2-ch cukrowniach, i znalazł, że składają się one z chlorku sodu i z octanu i mleczanu wapniowego. Oprócz tego prowadził w Zakładzie Technologji Ogólnej Organicznej i Węglowodanów Politechniki Warszawskiej z kilkoma współpracownikami badania nad koloidami melasu, nad szybkością wypalania różnych gatunków wapniaków, stosowanych przez cukrownie, nad fizyko-chemicznemi własnościami związków pektynowych i wykonał szczegółowe analizy melasów z 5 cukrowni.

Prof. K. Smoleński wygłosił na posiedzeniach Związku Kierowników Cukrowni Rzeczypospolitej Polskiej 2 odczyty w roku sprawozdawczym, p. t. „Z bieżącej kampanji" i „O suszeniu, chłodzeniu i odsiewaniu cukru

białego". Wreszcie prof. K. Smoleński zapoczątkował i następnie urzeczywistnił wraz z pp. St. Śliwińskim, I. Dąbrowskim i I. Kosińskim myśl urządzenia kursów dla techników cukrowniczych, które się też odbyły od dn. 20 marca do dn. 3 kwietnia 1928 r. w lokalu Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Polsce przy współudziale kierowników i pracowników wszystkich działów Instytutu oraz szeregu zaproszonych prelegentów. Na kursach tych prof. K. Smoleński wygłosił 2 odczyty: „Oczyszczanie soków" (4 godz.) i „Piece wapienne" (2 godz.). Pozatem prof. K. Smoleński wspólnie z inż. J. Zaleskim, kierownikiem działu analitycznego C. L. C., opracował dla Ministerstwa Skarbu szczegółowe przepisy do analizy melasu oraz przetworów, zawierających cukier, eksportowanych zagranicę.

Zastępca dyrektora C. L. C. inż. Br. Nowakowski w roku sprawozdawczym prowadził podczas kampanji badania nad stratami ciśnienia na dyfuzji, nad zachowaniem się temperatur na rozmaitych wysokościach warnika, nad zachowaniem się spółczynników przesycenia w czasie gotowania I cukrzycy, jak również cukrzycy III rzutu i w mieszadłach cukrzycowych podczas dodawania do nich wody systemem Claassen'a, następnie nad wydajnością cukru z cukrzycy III rzutu na wirówkach po bieleniu ich gorącym melasem rozrzedzonym i dokonał ekspertyzy, dotyczącej pracy na dyfuzji w cukrowni „Lublin"; oprócz tego wspólnie z prof. I. Dąbrowskim przeprowadził badania nad paleniskami syst. Dabec w cukrowni „Garbów". W czasie pokampanijnym inż. Br. Nowakowski opracowywał dane zebrane w czasie kampanji, zajęty był badaniem i oceną worków, nadsyłanych z rozmaitych cukrowni, ankietą, dotyczącą sprawności działania dyfuzji, i wydaniem artykułów o ocenie worków i o zachowaniu się temperatur na rozmaitej wysokości warnika.

Oprócz tego inż. Br. Nowakowski opracował schematy gospodarki cukrzycowej w cukrowniach, wyrabiających cukier biały w 3-ch rzutach, cukier surowy, 40% cukru surowego i 60% cukru białego i cukier biały w 2-ch rzutach, jak również opracował normy i standarty kryształu białego, wyrabianego w Polsce.

Wreszcie inż. Br. Nowakowski zorganizował dwutygodniowe ćwiczenia praktyczne dla chemików zmianowych, na które uczęszczało 16 słuchaczów.

Prof. K. Smoleński, częściowo przy udziale swych współpracowników, ogłosił drukiem w „Gaz. Cukr." w roku sprawozdawczym szereg artykułów, z których na pierwszem miejscu należy postawić prace, dotyczące napięć powierzchniowych soków i produktów w cukrowniach i rafinerjach. Prace te były wykonane w roku 1926 i 1927 wspólnie z inż. M. Werkenthinówną. Autorowie wypracowali metodykę pomiarów tych napięć, literatura bowiem cukrownicza nie posiadała do tego czasu żadnych systematycznych prac w tym kierunku. W pracach tych autorowie dowiedli przedewszystkiem, wbrew pracom istniejącym w literaturze, że roztwory chemicznie czystej sacharozy są powierzchniowo nieczynne, czyli że nie posiadają fazy rozsianej, a następnie po przeprowadzeniu licznych pomiarów napięć powierzchniowych soków i produktów rafinowania cukru wypowiedzieli pogląd, że mierzenie napięcia powierzchniowego może być z korzyścią wprowadzone do kontroli jakości produktów w rafinerjach. W ten sposób autorzy zaznajomili świat cukrowniczy z nową dziedziną chemji fizycznej.

Wogóle zaznaczyć należy, że zasługą prof. K. Smoleńskiego jest to, że starał się on zaznajomić polskich chemików z nowemi metodami kon-

troli i z badaniami, opartemi na zdobyczach chemji fizycznej, wychodząc ze słusznej zasady, że technika cukrownicza opiera się w znacznej mierze na procesach fizyko-chemicznych; pisał więc między innemi w pracy p. t. „Nowe prądy w chemji cukrowniczej" o metodach oznaczania stężenia jonów wodorowych, konduktometrycznego oznaczania popiołu, oznaczania napięcia powierzchniowego, stopnia mętności roztworów i t. d.

Praca prof. K. Smoleńskiego i inż. M. Werkenthinówny dała pochop p. A. Szymańskiemu, starszemu chemikowi w Dobrzelinie, do głębszych studjów nad zastosowaniem pomiarów napięcia powierzchniowego do celów kontroli procesów rafinowania. P. Szymański po przeprowadzeniu z precyzyjną dokładnością całego szeregu pomiarów napięcia powierzchniowego w roztworach produktów procesu rafinowania w genetycznej kolejności ich powstawania doszedł do przekonania, że rzeczywiście pomiary tego napięcia mogą być poważnym czynnikiem kontroli procesu rafinowania cukru i że zapomocą oznaczania napięcia powierzchniowego danego produktu, mającego postać rafinady, można określić, czy zawiera on minimalne ilości niecukrów w stanie rozsiania, czy był uprzednio poddawany filtracji kostnej lub działaniu węgli aktywowanych, czy też nie. P. Szymański ostatecznie wykazał, że, jeśli przyjąć napięcie powierzchniowe wody destylowanej za 100, to napięcie to dla prawdziwej rafinady i wogóle dla białych cukrów konsumcyjnych rafinowanych wynosić będzie powyżej 100, a dla cukrów białych nierafinowanych znacznie poniżej 100, a więc według prób p. Szymańskiego od 86 do 90, pomimo czystości wszystkich tych białych cukrów zbliżonych do 100 (99,8).

Wspominam tutaj o pracy p. Szymańskiego dlatego, aby wykazać, że Instytut nasz wszedł w kontakt z życiem praktycznem, że wywiera nań wpływ i że staje się ośrodkiem badań. Ośmielam się wypowiedzieć przekonanie w danym przypadku, że ostateczny wynik studjów nad napięciem powierzchniowem soków buraczanych i roztworów cukrowych w krótkim czasie przyczyni się bezwątpienia do postępu techniki cukrowniczej, prawdopodobnie w tym kierunku, że umożliwi zwiększenie wydajności cukru i wpłynie na możność otrzymywania lepszego towaru konsumcyjnego.

Prof. K. Smoleński poza cenną pracą o oznaczaniu napięcia powierzchniowego ogłosił jeszcze w „Gaz. Cukr." w roku sprawozdawczym prace o szybkiej ocenie dobroci wapna, o konieczności stałego oznaczania *CaO* w soku defekowanym, o tem, jak obliczać teoretycznie wydajność cukru i melasu z buraków, o regulowaniu alkaliczności soku rzadkiego i soku gęstego, o obliczaniu spółczynnika nadmiaru powietrza etc. według analizy gazu saturacyjnego, następnie wspólnie z inż. W. Reicherem o przykrym zapachu worków jutowych, o ciekawym przypadku nieuregulowanego biegu pieca wapiennego, o rzeczywistym i pozornym ciężarze właściwym wapniaków i koksów oraz ich porowatości i studja nad piecami wapiennemi. Poza tem prof. Smoleński wraz z inż. H. Teraszkiewiczówną wydał pracę o zlepkach cukrowych, zawierających dekstran, i wraz z p. Wandą Włostowską wydał w Rocznikach Chemji cenną pracę p. t. „Badania nad związkami pektynowemi".

W drugim roku istnienia Instytutu Wydział Chemiczno-technologiczny zajmował się w dalszym ciągu badaniami jednoczesnego wyrobu cukru białego i surowego w porównaniu z fabrykacją wyłącznie cukru białego, lub wyłącznie cukru surowego. Badania te przy udziale p. inż. M. Werkenthin przeprowadzono w trzech cukrowniach.

Poza tem dyrektor C. L. C. był kilkakrotnie wzywany do różnych cukrowni, w celu udzielenia porad w specjalnych sprawach, np. w sprawie kontroli działania pieców wapiennych w 2-ch cukrowniach, w celu wyjaśnienia przyczyn tworzenia się przykrych osadów w wyparce, do zbadania kwestji gospodarki wodami brudnemi i t. p. Niektóre z tych spraw pociągnęły za sobą obszerne badania laboratoryjne.

Poza tem w pracowni C. L. C. zajmowano się głównie analizą kilkuset próbek cukrów białych z kamp. 1927/28 r. W cukrach tych, po opracowaniu odpowiednich metod, oznaczono: polaryzację, cukier przemieniony, popiół ogólny i rozpuszczalny, wilgoć, ciężar właściwy pozorny i rzeczywisty, punkty topliwości, napięcie powierzchniowe roztworów wodnych, stężenie jonów wodorowych, mętność oraz zabarwienie kilkoma metodami, a więc przyrządem Stammer'a, kolorymetrem Dubosc'a i spektrofotometrycznie i t. d. Wyniki tych badań, rzucających dużo światła na wartość polskich cukrów białych, będą podane Zjazdowi w odczycie prof. Smoleńskiego. Prócz tego wykończono badania, dotyczące oceny rzeczywistej wartości wapna, używanego w polskich cukrowniach.

W pracowni Zakładu Technologji Węglowodanów w Politechnice, pod kierunkiem prof. K. Smoleńskiego, ukończono badanie nad koloidami melasu, nad szybkością wypalania wapniaków i nad fizyko-chemicznemi własnościami związków pektynowych.

Na zasadzie ankiety, rozesłanej do cukrowni, zebrano materjały, dotyczące pieców wapiennych i pomp gazowych.

W maju 1929 r. rozpoczęto badania nad zafałszowaniem produktów spożywczych sacharyną; zanalizowano ogółem 102 próby i wykryto sacharynę w 4-ch próbach.

Prof. K. Smoleński ogłosił drukiem pracę: O normach sprawności pieców wapiennych i pomp gazowych. W pracy tej prof. K. Smoleński na zasadzie przeprowadzonych badań i wyliczeń proponuje uważać za normę sprawności pieców wapiennych t. zw. belgijskich 5 m^3 pojemności pieca na 1000 q buraków na dobę i za normę sprawności geometrycznej pomp gazowych tłokowych, suwakowych 5,75 m^3 na minutę na 1000 q buraków, przerobionych na dobę, przy użyciu $2\frac{1}{2}\%$ CaO na wagę buraków. Jest to zatem próba normalizacji pieców wapiennych i pomp gazowych.

Druga praca prof. Smoleńskiego, ogłoszona w „Gaz. Cukr." w 1929 r., nosi tytuł: Wyniki ankiety o sprawności pieców wapiennych i pomp gazowych. Oprócz tego prof. K. Smoleński wygłosił w Poznaniu na Zjeździe Cukrowników Wielkopolskich odczyt pod tytułem: „O suszeniu, chłodzeniu i odsiewaniu cukru białego".

II.

Instytut Przemysłu Cukrowniczego w Polsce ma także w swoim programie udzielanie pomocy naukowej i fachowo-technicznej poszczególnym cukrowniom, pokrewnym instytucjom naukowym i gospodarczym, jak również osobom, pracującym naukowo na polu przemysłu cukrowniczego; pod tym względem program jego różni się od programów instytutów czechosłowackiego i berlińskiego, które podobnych zadań nie mają. Otóż kierownicy wydziałów mechanicznego i elektrotechnicznego od początku swej działalności zajęci byli poradnictwem, które pochłaniało przeważnie cały ich czas.

W pierwszym roku istnienia Instytutu kierownik Wydziału Mechaniczno-cieplnego inż. I. Dąbrowski odwiedził 32 cukrownie, co zajęło mu

104 doby, czterem cukrowniom udzielił porad technicznych drogą korespondencji, a oprócz tego udzielił w biurze całego szeregu porad. Z wymienionych wyżej cukrowni dla 5 fabryk wykonane zostały projekty przebudowy warsztatów i w jednej z nich sprawowano dozór techniczny podczas całej odbudowy.

W 6 cukrowniach zbadano maszyny parowe, pompy powietrzne i gazowe, w jednej cukrowni zbadano turbinę parową i wykonano w jednej cukrowni próbę odbiorczą z paleniskami dmuchawkowemi.

Niezależnie od prac, związanych z poradnictwem, badano podczas kampanji straty ciśnień hydrodynamicznych w baterjach dyfuzyjnych, wydajność krajalnic różnych systemów i przewodnictwo ciepła w ogrzewaczach szybkoprądowych.

Wyniki prac, związanych z badaniem baterуj dyfuzyjnych, trwające przez dwie kampanje, pozwoliły wysnuć wnioski praktyczne, które doprowadziły do zaprojektowania szeregu zmian i uzupełnień w baterjach dyfuzyjnych. Cukrownie, które zaprowadziły zaprojektowane przez Wydział Mechaniczny Instytutu zmiany w swych baterjach dyfuzyjnych, osiągnęły w tym względzie bardzo dodatnie wyniki, powiększyły bowiem przerób dobowy krajanki buraczanej do 10 — 12 *q* na hektolitr pojemności baterуj dyfuzyjnych, gdy przedtem przerób ten wynosił 6 — 8 *q* na hektolitr. Kierownik Wydziału Mechaniczno-cieplnego wygłosił na kursach dla techników cukrowników cztery referaty:

1) zarys termodynamiki technicznej,
2) wysokoprężne kotły parowe,
3) nowoczesna kontrola kotłów i silników parowych,
4) gospodarka cieplna.

W drugim roku swej działalności kierownik Wydziału Mechaniczno-cieplnego zbadał przy pomocy indykatorów 49 cylindrów parowych, 14 cylindrów gazowych, 20 powietrznych i jeden kompresor „Mamut"; następnie łącznie z inż. St. Śliwińskim wykonał 4 próby gwarancyjne na rozchód pary z 2 turbinami parowemi; wykonał projekty rozbudowy dwóch fabryk cukru, każdej na przerób dobowy 22 000 *q* buraków, przyczem przy współudziale Instytutu pp. dyrektorzy obydwóch cukrowni zawierali umowy techniczne z dostawcami maszyn i aparatów.

Poza tem podjęto się stałego dozoru technicznego podczas budowy jednej cukrowni; zbadano szczegółowo 8 cukrowni w celu powiększenia w nich przerobu i 2 cukrownie w celu zaprojektowania zmian w stacji wyparnej i gospodarce cieplnej. Ogółem kierownik Wydziału Mechaniczno-cieplnego przedsięwziął 43 wyjazdy do 30 cukrowni w różnych sprawach technicznych.

W Kole Techników Cukrowników w Warszawie inż. I. Dąbrowski wygłosił odczyt o suszarniach wysłodków, a w Poznaniu o parze przegrzanej w cukrownictwie.

Inż. Br. Nowakowski w tym samym czasie zbadał pod względem technologicznym 8 cukrowni i udzielił porad technicznych w sprawie usprawnienia przerobu buraków; był w różnych sprawach technicznych 37 razy w 33 cukrowniach; we wrześniu 1928 r. urządził dwutygodniowe ćwiczenia praktyczne dla chemików kampanijnych; uczestniczyło w nich 18 młodych chemików, którzy zostali następnie zaangażowani do rozmaitych cukrowni.

Oprócz tego inż. Br. Nowakowski z inicjatywy kierownika Wydziału Mechaniczno-cieplnego przeprowadzał badania spadku ciśnień hydro-

dynamicznych w całym szeregu fabryk na 12 baterjach dyfuzyjnych, po przedstawieniu graficznem wyników badań otrzymano ciekawe dane, które doprowadziły do zmian konstrukcyjnych w dyfuzorach, o czem już wspominaliśmy wyżej. Poza tem inż. Br. Nowakowski dokonał badań: rozchodu pary przy pomocy paromierzy w 5 cukrowniach na 8 baterjach dyfuzyjnych rozchodu pary na wirówkach w 2-ch cukrowniach, stopnia wyzyskania kwasu węglowego na saturacjach i sprawności termicznej 2-ch suszarń do wysłodków.

Inż. J. Chmielewski wykonał łącznie z inż. Br. Nowakowskim badania 2-ch suszarń do wysłodków i pomiary rozchodu pary na wirówkach i brał udział w przygotowaniu projektu cukrowni nowoczesnej i rysunków wykonawczych (w skali 1 : 25) do modelu cukrowni na Wystawę.

W sprawie tego modelu należy zaznaczyć, że Kuratorjum Instytutu w styczniu 1929 r. zdecydowało ostatecznie wykonanie modelu cukrowni nowoczesnej; zabrano się do niego w dn. 21 stycznia tegoż roku. Model ten jest plastycznem przedstawieniem projektu cukrowni nowoczesnej. Projekt cukrowni nowoczesnej został wykonany przy udziale wszystkich wydziałów Instytutu, a więc jest pracą zbiorową. Instytut dał plany i rysunki, jak również zorganizował i pokierował pracami tych wszystkich, którzy brali udział w wykonaniu projektu i modelu. Oddzielne modele przyrządów, maszyn i aparatów były wykonane przez 22 cukrownie i 7 zakładów mechanicznych, a całość została zmontowana przez Instytut wyłącznie siłami własnemi. Oprócz urządzeń mechanicznych i elektrycznych opracowano też przy udziale specjalistów architekturę budynku fabrycznego, jak również plan sytuacyjny z układem torów kolejowych.

Inż. J. Chmielewski ogłosił w „Gaz. Cukr.“ artykuł p. t. Nowy sposób fabrykacji cukru podług patentu „Komers — Cuker” i jego znaczenie dla rolnictwa.

Podczas najbliższej kampanji Wydział Mechaniczno-cieplny zamierza podjąć na szerszą skalę badanie sprawności termicznej suszarń wysłodków, a to w celu ustalenia najracjonalniejszej konstrukcji tych suszarń.

Poza tem będą podjęte badania nad rozchodem pary w cukrowniach w związku z możnością zastosowania w nich akumulatorów pary syst. Ruths'a lub innych. Akumulatory te znalazły już duże zastosowanie w rafinerjach cukru i zapewne będą mogły dać znaczne korzyści i w surowniach, szczególniej w cukrowniach nowoczesnych, posiadających kotły wodnorurowe wysokoprężne, pracujące na jedno ciśnienie.

Sprawa racjonalnego wyzyskania węgla w paleniskach kotłowych w celu usunięcia jego marnotrawstwa jest naturalnie ciągłem i pierwszorzędnem zadaniem Wydziału Mechaniczno-cieplnego.

Prof. I. Dąbrowski ogłosił w „Gaz. Cukr.“ pracę p. t. „Suszenie wysłodków przy pomocy spalin kotłowych”, w której podał wzory do obliczania ilości wysłodków suszonych i ich procentowego stosunku do przerobionych buraków i wykazał oszczędność na opale, jaką się otrzymuje przy stosowaniu spalin kotłowych do suszenia wysłodków.

III.

Działalność Wydziału Elektrycznego Instytutu obejmowała następujące prace i czynności:

1) obserwacje i pomiary w cukrowniach,

2) odczyty z zakresu wiedzy elektrotechnicznej i spraw aktualnych w związku z elektryfikacją przemysłu cukrowniczego,
3) porady cukrowniom,
4) dozór przy wykonywaniu nowych urządzeń elektrycznych,
5) nowe projekty.

Obserwacje i pomiary, prowadzone podczas kampanji przez kierownika Wydziału Elektrycznego inż. St. Śliwińskiego, miały na celu wyjaśnienie sprawy zużycia energji przez całe cukrownie i ich poszczególne urządzenia i zdobycie materjału doświadczalnego, potrzebnego do racjonalnego projektowania nowych urządzeń elektrycznych.

Obserwacje z zakresu zużycia energji przez całe cukrownie i poszczególne działy były robione w 3-ch cukrowniach i specjalnie z zakresu zużycia energji przez wirówki różnych konstrukcyj również w 3-ch fabrykach cukru.

Ponieważ podczas wyżej wymienionych pomiarów okazało się, że dla ich ścisłości niezbędne jest jednoczesne kontrolowanie wydajności i pracy poszczególnych urządzeń, przeto przez kierownika Wydziału został zaprojektowany przyrząd, zapomocą którego kontrola będzie mogła odbywać się automatycznie. Przyrząd ten, który został już wypróbowany podczas ubiegłej kampanji, będzie też mógł służyć do badania, a także do stałej kontroli ciągłości pracy cukrowni.

Zaznaczamy tutaj mimochodem, że przyrządem tym zainteresowało się cukrownictwo francuskie, uważając, że przyniesie on znaczną korzyść przemysłowi naszemu w dziedzinie kontroli fabrykacji.

Kierownik Wydziału Elektrycznego brał czynny udział w organizowaniu kursów dla techników cukrowników i wygłosił na nich trzy referaty:

1) o generatorach elektrycznych,
2) o pompach wirowych do próżni i gazu,
3) o napędzie elektrycznym w cukrowniach.

W związku z referatem kierownika Wydziału Mechaniczno-cieplnego inż. I. Dąbrowskiego o zastosowaniu pary przegrzanej w cukrownictwie została przestudjowana oraz poruszona w szerszych kołach sprawa udziału przemysłu cukrowniczego w ogólnej elektryfikacji kraju; referaty na ten temat były wygłoszone przez kierownika Wydziału Elektrycznego na posiedzeniu Kierowników Cukrowni oraz na plenarnem zebraniu Komitetu Energetycznego; oprócz tego sprawa ta była wysunięta w dyskusji na Zjeździe Związku Elektrowni w Toruniu. Sprawozdania z tych posiedzeń i dyskusji były drukowane w Gazecie Cukrowniczej, w Przeglądzie Technicznym i w sprawozdaniu ze Zjazdu Elektrowni.

Wydział Elektryczny Instytutu udzielił porad szeregowi cukrowni z zakresu elektryfikacji: pięciu cukrowniom udzielono porad ustnych lub zapomocą korespondencji, do czterech cukrowni Kierownik Wydziału wyjeżdżał w tym celu. Na zlecenie jednej cukrowni Kierownik Wydziału Elektrycznego miał nadzór techniczny nad wykonywaną w tej fabryce instalacją napędu elektrycznego.

Oprócz tego przez Wydział Elektryczny został opracowany projekt oświetlenia elektrycznego w jednej cukrowni i projekty elektryfikacji napędów w trzech fabrykach cukru.

Zamówienia, poczynione na podstawie projektów i warunków technicznych, podanych przez Instytut, jak również ocena przez kierowników Instytutu ofert, składanych przez firmy dostarczające, przyczyniły się,

jak nam komunikowali kierownicy remontujących się cukrowni, do poważnych oszczędności materjalnych, wynoszących dla poszczególnych cukrowni od kilkudziesięciu do paruset tysięcy złotych.

W drugim roku istnienia Instytutu kierownik Wydziału Elektrycznego przeprowadzał pomiary zużycia siły przez poszczególne przyrządy i całe stacje i zebrał cały szereg wykresów pracy silników, na których podstawie mógł następnie opracowywać bilanse zapotrzebowania mocy dla cukrowni o różnym przerobie. Takie też bilanse przygotował lub ma w robocie dla 5 fabryk, a więc na 6 000 *q* buraków dobowego przerobu, na 9 000 *q*, na 10 000 *q*, na 15 000 *q* i na 22 000 *q*.

W czasie pomiarów w jednej z cukrowni przeprowadzono próbę z samopiszącym przyrządem do kontrolowania ciągłości pracy poszczególnych stacyj cukrowni, o którym to przyrządzie wspominaliśmy wyżej, i przekonano się, że przy odpowiednim wyborze kontrolowanych miejsc i pomyślnym rozwiązaniu rodzaju kontroli, wykresy ciągłości pracy, wykonywane przez przyrząd, mogą w bardzo dużym stopniu ułatwić kierownictwu warsztatu czuwanie nad jego sprawnem funkcjonowaniem; to też podczas przyszłej kampanji zamierzona jest dalsza praca w kierunku przystosowania przyrządu do kontroli ciągłości pracy podczas kampanji.

Działalność odczytowa zaznaczyła się w wygłoszeniu na jednem z posiedzeń Kierowników Cukrowni przez kierownika Wydziału referatu na temat urządzeń elektrycznych w jednej cukrowni, który to referat skłonił b. dyrektora tej cukrowni do wygłoszenia na następnem zebraniu odczytu, w którym podał dalsze dane, dotyczące poszczególnych urządzeń tej cukrowni i warunków, w jakich była budowana.

Oprócz szeregu porad, udzielonych 5 cukrowniom bądź ustnie, bądź piśmiennie, przeprowadzona została ekspertyza instalacji elektrycznej w trzech cukrowniach.

W związku z dokonywującą się przebudową i elektryfikacją 2-ch cukrowni Wydział Elektryczny podjął się nadzoru technicznego nad robotami, co naturalnie wymagało wyjazdów kierownika Wydziału, obszernej korespondencji i wielu perktraktacyj zarówno w sprawach technicznych, jak i handlowych z dostawcami. Prócz tego powierzony został Wydziałowi Elektrycznemu przez jedną cukrownię odbiór silników elektrycznych od dostawców, łącznie ze zbadaniem maszyn i przyrządów, bądź w dostarczającej je fabryce, bądź też w cukrowni.

Wreszcie okazano jak najdalej idącą pomoc jednej cukrowni przy ocenie i wyborze ofert i omawianiu warunków dostawy i gwarancji z dostawcami.

Kierownik Wydziału Elektrycznego ogłosił drukiem w okresie sprawozdawczym następujące prace:

1) Elektryfikacja kraju a przemysł cukrowniczy.
2) Kontrola ciągłości pracy w cukrowniach.
3) Uwagi w sprawie elektryfikacji województwa Poznańskiego.

IV.

Co się tyczy istniejącego przy Instytucie Zakładu Ochrony Buraka Cukrowego od chorób i szkodników, to do głównych jego zadań należy kontakt ze sferami producentów buraka cukrowego i zapoznawanie ich z zasadami i metodami ochrony plantacyj buraczanych w celu podniesienia wydajności plonów. Dział Ochrony Buraka Cukrowego zajęty jest systematyczną rejestracją chorób i szkodników, zjawiających się na plan-

tacjach. W tym celu kierownik Działu objeżdża plantacje i do tego celu służy sieć sygnalizacyjna, której zadaniem jest zawiadamianie Działu Ochrony Buraka o pojawieniu się na plantacji choroby lub szkodnika.

Taką sieć sygnalizacyjną stanowią:

1) Instytucje Ochrony roślin,
2) poważniejsze organizacje rolnicze,
3) lokalne związki plantatorów,
4) inspektorzy plantacyj przy cukrowniach,
5) korespondenci, składający się z wybitniejszych plantatorów, w ilości trzystu kilkudziesięciu.

W okresie wegetacji buraka cukrowego rozsyłane są co miesiąc kwestjonarjusze, dotyczące stanu zdrowotności plantacyj, przeprowadzane są badania nad dostarczanym materjałem i udzielane są porady na listowne zapytania; kierownik Zakładu wyjeżdża też na żądanie do zbadania stanu zdrowotności plantacyj, lub w celu skonstatowania choroby i udzielania porady.

Kierownik Zakładu objeżdża Rolnicze Zakłady Doświadczalne i zebrania organizacyj rolniczych i wygłasza referaty, w których zaznajamia interesowanych z metodami ochrony plantacyj od chorób i szkodników.

Następnie z inicjatywy kierownika Zakładu rozpoczęto produkować środki chemiczne w Zgierzu, których brak produkcji w kraju uniemożliwiał prowadzenie walki z niektóremi szkodnikami buraka cukrowego; rozpoczęto też pertraktacje z przemysłem chemicznym w celu wyrabiania w kraju przyrządów, potrzebnych do stosowania niektórych metod zwalczania szkodników buraka cukrowego.

W Zakładach Doświadczalno-Rolniczych kontynuowano doświadczenia nad odkażaniem nasion buraczanych środkami chemicznemi. Na poletkach doświadczalnych również prowadzono doświadczenia nad zachowaniem się nasienia buraczanego zaprawionego rozmaitemi środkami chemicznemi, doświadczenia nad Cercosporą i t. p. Prowadzono też badania nad suchą zgnilizną korzeni buraczanych, nad Błyszczką Gammą, nad nematodami, nad rolnicą zbożową i t. d.

P. A. Chrzanowski, kierownik Zakładu, opublikował w tym czasie następujące prace:

1) biuletyn I i II: O stanie zdrowotności buraków cukrowych 1928 r.
2) występowanie Błyszczki Gammy na plantacjach buraczanych,
3) metody zwalczania pewnych szkodników buraków cukrowych,
4) chwościk burakowy i środki zaradcze.

W okresie zimowym w drugim roku istnienia Instytutu Dział Ochrony Buraka Cukrowego od chorób i szkodników zajęty był badaniami laboratoryjnemi oraz opracowywaniem materjałów, dotyczących chorób i szkodników na plantacjach buraczanych w ubiegłym okresie wegetacyjnym.

Następnie opracowano nowe typy opylaczy do opylań plantacyj fungicydami w celu zwalczania niektórych szkodników buraczanych. Sprawą opylaczy zainteresowano niektóre fabryki krajowe maszyn i narzędzi rolniczych, które obecnie przystępują do wyrabiania uproszczonych i tanich opylaczy.

Po dokonaniu całego szeregu badań laboratoryjnych z fungicydami i insektycydami zaprojektowano nowe środki chemiczne, produkowane obecnie przez Polski Przemysł Chemiczny w Zgierzu. Kierownik Działu

wygłaszał w instytucjach rolniczych referaty w celu spopularyzowania znaczenia i doniosłości ochrony plantacyj buraczanych.

Zorganizowano i przeprowadzono konferencje z instytucjami ochrony roślin, zmierzające do wspólnego podjęcia bardziej planowej akcji, mającej na celu ochronę plantacyj buraczanych.

Kierownik Działu Ochrony Buraka Cukrowego ogłosił drukiem prace w okresie sprawozdawczym:

1) próby stosowania sproszkowanych insektycydów i fungicydów na plantacjach buraczanych,
2) występowanie Błyszczki Gammy na plantacjach buraczanych,
3) metody zwalczania pewnych szkodników buraków cukrowych,
4) w sprawie chwościka burakowego (wspólnie z Br. Nowakowskim).

V.

W lokalu Instytutu czynna jest czytelnia czasopism i książek, zawierająca bogaty zbiór literatury krajowej i zagranicznej.

Z czytelni mogą korzystać na miejscu bezpłatnie pracownicy cukrowni zrzeszonych oraz instytucyj podległych Radzie Naczelnej Polskiego Przemysłu Cukrowniczego.

W czytelni jest 12 czasopism ogólnych cukrowniczych w językach: polskim, francuskim, angielskim, niemieckim i rosyjskim, 5 czasopism z zakresu chemji, 7 czasopism z zakresu mechaniki i gospodarki cieplnej, 4 czasopisma rolnicze, 6 czasopism z zakresu elektrotechniki i dwa czasopisma z zakresu naukowej organizacji pracy.

VI.

Wreszcie wszystkie wydziały Instytutu wzięły wybitny udział, w urządzeniu cukrowniczego pawilonu na P. W. K. Z całą otwartością należy stwierdzić, że to wielkie zainteresowanie, jakie budził pawilon cukrowniczy i wśród specjalistów i wogóle wśród zwiedzających wystawę, cukrownictwo polskie zawdzięcza w znacznej mierze eksponatom i pracy Instytutu, o czem można było się przekonać naocznie podczas zwiedzania pawilonu.

Główna część wysiłków wszystkich wydziałów Instytutu od początku roku bieżącego została zużyta na przygotowanie eksponatów i wykonanie rysunków dla pawilonu Przemysłu Cukrowniczego na Powszechnej Wystawie Krajowej w Poznaniu.

Ta okoliczność, że uczestnicy Zjazdu mieli sposobność obejrzenia pawilonu cukrowniczego na Wystawie i przekonania się o tem, jak duży nakład pracy włożył weń Instytut, jak również i to, że w „Gaz. Cukr." z dnia 24 maja 1929 r. w artykule p. t. „Cukrownictwo Polskie na Powszechnej Wystawie Krajowej" szeroko jest omówiony udział Instytutu w Wystawie, uwalnia mnie od szczegółowego zajmowania się tą sprawą. Ograniczę się więc tylko do wyszczególnienia przygotowanych i opracowanych eksponatów.

Wydział Chemiczno-technologiczny wystawił:

1) dużą kolekcję, składającą się z 80 słojów, ilustrującą wyrób cukru białego z buraka oraz wyrób rozmaitych gatunków rafinady,
2) schemat fabrykacji cukru z buraka,
3) schemat procesu rafinowania,

4) schemat wyrobu cukru białego z buraków,
5) schemat wyrobu cukru surowego z buraków,
6) schemat jednoczesnego wyrobu kryształu białego i cukru surowego,
7) tablice, wykazujące skład chemiczny buraka cukrowego oraz wysłodków, melasu i błota defeko-saturacyjnego; na tablicach tych podane są też wartości odżywcze wysłodków i melasu w porównaniu z innemi paszami,
8) przezrocza, przedstawiające zdjęcia laboratorjów fabrycznych, pracowni Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego i kilku nowych przyrządów i aparatów z C. L. C.,
9) systematycznie zestawione przyrządy, służące do kontroli fabrykacji. Przyrządy te zostały użyczone przez firmę Berent i Plewiński w Warszawie. Wystawiono między innemi przyrządy do refraktometrycznego oznaczania suchej substancji, do oznaczania stężenia jonów wodorowych, cukru przemienionego metodą Bertrand'a i t. p.,
10) wzory głównych odpadków przemysłu cukrowniczego i produkty z nich otrzymywane,
11) wzorce cukrów białych, ustalone przez C. L. C. w r. 1924/25 i w r. 1928/29,
12) kolekcja roślinnych węgli odbarwiających z pokazem ich działania przy użyciu rozmaitych ilości tych węgli (supranoritu lub karborafiny),
13) typy wzorcowe kryształów polskich i angielskich,
14) produkty otrzymywane z wysłodków według patentu profesora K. Smoleńskiego,
15) produkty otrzymywane z melasu: węgiel wywarowy, potaż,
16) produkty otrzymywane z melasu według dyr. T. Śliwińskiego: alkohol etylowy, aldehyd octowy, gliceryna, drożdże,
17) próby materjałów, analizowanych przez C. L. C.,
18) pryzmaty do oceny jakości cukrów,
19) wykaz niecukrów buraka z próbkami, a więc: kwas szczawiowy, szczawian potasu, kwasy: malonowy, bursztynowy, glutarowy, trójkarbalilowy, akonitowy, jabłkowy, winowy, winian potasu, kwas cytrynowy, d-glukoza, d-fruktoza, rafinoza, celuloza, galakturonid, araban, kwas palmitynowy, kwas olejowy, glukuronid kwasu buraczano-żywicowego, pirokatechina, wanilina, asparagina, leucyna, kwas asparaginowy, kwas glutaminowy (chlorowodorek), tyrozyna, chlorowodorek betainy, chlorek choliny, lecytyna,
20) zestawienie liczby analiz, wykonanych w latach 1905 — 1929,
21) zestawienie liczby analiz, wykonanych w latach 1924 — 1928,
22) wykaz prac, wykonanych przez C. L. C., a więc:
    a) analizy techniczne produktów cukrowniczych, materjałów opałowych, smarów, wody, kamienia kotłowego, wapniaków, nawozów sztucznych, stopów, worków i tkanin filtracyjnych i innych,
    b) badania nasion buraczanych,
    c) porady techniczne.

Wydział Mechaniczno-cieplny przygotował na wystawę:

1) model cukrowni, o którym wspominaliśmy już wyżej,

2) projekt cukrowni nowoczesnej i wszystkie rysunki wykonawcze w skali 1 : 25 do powyższego modelu,
3) schemat parowy i sokowy do projektu powyższej cukrowni,
4) 16 rysunków do działu wynalazków na wystawę,
5) kompletną statystykę bateryj dyfuzyjnych, stacyj wyparnych i kotłów parowych, zebraną ze wszystkich cukrowni w Polsce. Statystykę tę przedstawiono na trzech wielkich arkuszach graficznie, z wyprowadzeniem przeciętnych dla całej Polski, co każdej cukrowni dało możność skontrolowania swych danych z przeciętnemi i stwierdzenia dodatniego lub ujemnego odchylenia od przeciętnych,
6) 6 arkuszy krzywych rozchodu pary na poszczególnych stacjach w cukrowniach i 1 grafikę oporów hydrodynamicznych na baterji dyfuzyjnej w postaci 4 krzywych, które obrazują przebieg oporów w górnych zaworach, słupie krajanki, dolnem sicie i ogrzewaczu dyfuzora,
7) energetyczny wykres rozwoju gospodarki cieplnej od 1820 r. do 1929 r.; widzimy tam, że na 1 *kg* cukru białego wychodziło w 1820 r. 10,2 *kg* węgla, w 1849 r. 8,8 *kg*, a w 1929 r. 0,44 *kg* węgla, czyli jeśli w 1929 r. wychodził 1 *kg* węgla, to w 1849 r. 20 *kg* a w 1820 r. 23 *kg*,
8) perspektywiczny widok modelowej cukrowni i plan sytuacyjny z układem torów kolejowych,
9) plan pierwszej cukrowni w Galowie, powstałej w 1820 r. z przerobem 25 *q* buraków na dobę.

Wydział Elektryczny opracował na Wystawę następujące eksponaty:
1) mapy i wykresy, przedstawiające rozwój elektryfikacji napędów w cukrowniach w ciągu ostatniego dziesięciolecia,
2) ciekawe wykresy pracy silników elektrycznych lub całych stacyj, ew. instalacyj, pochodzące z dokonanych w ciągu dwóch lat istnienia Instytutu pomiarów,
3) projekt elektryfikacji wzorowej cukrowni, opracowanej przez Instytut, łącznie ze stacją elektryczną letnią na napięcie 15 000 Volt, przeznaczoną do współpracy z pobliską elektrownią okręgową podczas miesięcy pokampanijnych, obok normalnej elektrowni cukrowniane),
4) film, przedstawiający uprawę buraka cukrowego oraz fabrykację cukru,
5) odczyty, ilustrowane przezroczami i djalogi oraz połączone z tem zainstalowanie urządzenia gramofonowego z głośnikami i latarkami projekcyjnemi, umieszczonemi w kioskach, a sterowanemi z ogólnej kabiny,
6) przezrocza, przedstawiające szereg ciekawych motywów z elektryfikacji cukrownictwa, oraz trzy bilanse zapotrzebowania energji przez cukrownie elektryfikowane o przerobie 6000 *q* i 22 000 *q* buraków na dobę, oparte na pomiarach, przeprowadzonych w cukrowniach „Michałów, ” „Leśmierz” i „Witaszyce”.

W dziale wynalazków polskich umieszczono następujące rysunki:
1) piasta składana w kole frykcyjnem wirówki, pomysłu mechanika A. Maciejewskiego,

2) automat do nawapniania soku, systemu inż. W. Witkowicza,
3) łapacz mokry pyłu cukrowego, syst. J. B. Duszyńskiego,
4) mieszadło ciągłe do błota saturacyjnego, syst. dyr. S. Holtzmana,
5) ramka nożowa do krajalnicy, patent polski L. Kraczkiewicza,
6) trzęsadło-sortownik do cukru, syst. inż. T. Śliwińskiego,
7) aparat wyparny, syst. inż. W. Witkowicza,
8) odstojnik o działaniu ciągłem, syst. K. Dąbrowskiego (rysunek i model),
9) maszyna do miażdżenia ogonów buraczanych, syst. W. Żeleźniaka,
10) dyfuzor z dolnem wyładowaniem, syst. inż. Ż. Kittla,
11) mieszadło „Samum", syst. Furowicza,
12) sygnalizator gęstości syropu pomysłu dyr. K. Dąbrowskiego (rysunek i model),
13) saturacja ciągła i defekacja, syst. dyr. Troniewskiego,
14) warnik segmentowo-komorowy, syst. Bormanna i Szwedego,
15) wirówka ciągła, pat. Żeleźniaka,
16) płóczka natryskowa, pat. Boguszewskiego,
17) dyfuzja ciągła Krajewskiego,
18) wirówka do bloków rafinowanych, pat. A. Kaczorowskiego,
19) dyfuzor-Sezam, pat. Bormann i Szwede,
20) warnik sekcyjno-rurowy, pat. Swaryczewskiego.

Dział Ochrony Buraka Cukrowego od chorób i szkodników wystawił między innemi tablice:

1) uszkodzenie roślin przez drutowce,
2) wpływ czasu siewu na wyrastanie pośpiechów i na plon buraków cukrowych,
3) wpływ ugorów i odłogów na rozwój drutowca,
4) występowanie drutowców w związku z płodozmianem,
5) występowanie chwościka burakowego na plantacjach buraczanych, w 1927 r.,
6) wpływ odkażania nasion na porażenie buraków cukrowych,
7) występowanie chwościka burakowego na plantacjach buraczanych,
8) przezrocza, przedstawiające proces opylania plantacyj buraczanych.

Następnie okazy chorób i szkodników buraków cukrowych, powodujących znaczne straty.

VII.

Wykazaliśmy wyżej, jak się przedstawia dorobek Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Polsce za niespełna dwuletni okres czasu. Jeśli zwrócimy uwagę na to, że w pierwszym roku istnienia tej instytucji parę miesięcy zajęły prace organizacyjne, jak również urządzanie nowego lokalu i zaopatrywanie się w niezbędne przyrządy, a w drugim roku kilka miesięcy poświęcono przygotowywaniu eksponatów na wystawę do pawilonu cukrowniczego, to przyznać musimy, że dorobek to jest niemały. Mamy nadzieję, że, w miarę rozrastania się naszego Instytutu, dorobek ten będzie coraz większy i pożytek dla naszego przemysłu coraz widoczniejszy; utrzymujemy to tembardziej, że możemy stwierdzić z prawdziwą przyjemnością, że wszyscy pracownicy Instytutu stanęli energicznie do pracy, spełniają swe obowiązki z zapałem i oddani są im całą duszą; że w Instytucie panuje atmosfera niezbędna i do naukowych dociekań i do doświadczeń, pożytecznych dla życia praktycznego, słowem, że

powstaje w nim ognisko sił twórczych, co bezwątpienia wywoła ożywienie ruchu naukowego wśród techników cukrowników, a zatem przyczyni się do wzbogacenia i pogłębienia podstaw naukowych, jak również i do ulepszenia polskiej techniki cukrowniczej; w interesie więc całego naszego cukrownictwa leży popieranie Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Polsce, jak również korzystanie z jego usług.

Brak w naszym Instytucie jeszcze paru bardzo potrzebnych wydziałów, a więc przedewszystkiem bardzo ważnego wydziału uprawy buraka cukrowego, który to wydział w zagranicznych instytutach cukrowniczych oddaje przemysłowi cukrowniczemu bardzo ważne usługi, cukrownictwo bowiem w stosunku do uprawy buraka cukrowego ma specjalne zadania, których nie mogą spełniać instytucje ogólno-rolnicze; brak nam też wydziału naukowej organizacji pracy, bez którego wskazań i dyrektyw bardzo trudną jest w czasach obecnych sprawa obniżania kosztów produkcji. Znajomość zasad i metod naukowej organizacji, mającej za zadanie osiągnięcie jak największej wydajności przy zużyciu najmniejszej ilości materjału, energji, czasu, pracy ludzkiej i kapitału, jest specjalną nauką i wymaga studjów specjalnych, a jej zastosowanie może być przeprowadzone tylko przez specjalistów, którzy poza tym jedynym fachem nie mogą być zatrudniani żadną inną pracą, związaną z produkcją. Wszyscy dobrze o tem wiemy, że naukowa organizacja pracy przekształciła życie współczesnej Ameryki i że coraz bardziej jest stosowana i w krajach europejskich, wywierając ogromny wpływ na ich normalny rozwój gospodarczy; nasza ojczyzna jest związana gospodarczo z krajami całej Europy, musi więc wstępować w ich ślady, aby móc stać na tym samym, co i one, poziomie gospodarczym.

Na zakończenie zaznaczyć należy, że Instytut Przemysłu Cukrowniczego w Polsce mieści się w niewielkim wynajętym lokalu, co naturalnie utrudnia dalszy jego rozwój.

Sprawozdanie z działalności Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego w latach 1928—1931.

Compte-rendu de l'activité du Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise en 1928—1931.

W poprzednim tomie „Prac C. L. C." podałem sprawozdanie z działalności C. L. C. w pierwszym okresie mojego kierownictwa C. L. C., a mianowicie w latach: 1925/26, 26/27 i 27/28. Sprawozdanie niniejsze obejmie głównie trzy dalsze lata: 1928/29 — 1930/31.

1. Ogólna charakterystyka rozwoju C. L. C. Lata te mogą być, bez przesady, nazwane latami pomyślnego rozwoju Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego, które od jesieni 1927 r. pracuje pod egidą „Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Polsce", jako jego „Wydział Chemiczno-technologiczny". Doświadczenie, nabyte przez kierownika C. L. C. i część jego współpracowników w okresie poprzednim, pozwoliło na wykonanie w okresie sprawozdawczym kilku poważnych badań, opracowanych wspólnemi siłami. Badania te, w dalszym ciągu, skierowane są głównie na tematy technologiczne i wykonywane są przeważnie w czasie kampanji na warsztacie fabrycznym. Dużo też pracy poświęciliśmy w latach ostatnich na bliższe poznanie składu chemicznego naszych soków i produktów. W dalszym ciągu oddajemy też część pracy nowym metodom analizy i kontroli w cukrowniach i rafinerjach. Od 1929 r. otworzyliśmy w C. L. C. nowy dział „Oczyszczania wód ściekowych w cukrowniach", którego działalność teoretyczna i praktyczna rozwija się bardzo pomyślnie.

2. Kuratorjum Instytutu. „Centralne Laboratorjum Cukrownicze" od jesieni 1927 r. weszło, jak wiadomo, w skład powstającego „Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Polsce", którego jest „Wydziałem Chemiczno-technologicznym". Najważniejszym organem kierowniczym Instytutu, a więc i C. L. C., jest t. zw. Kuratorjum. W czasie obecnym skład Kuratorjum jest następujący. Prezesem, od początku istnienia Kuratorjum, początkowo jako „Zarządu C. L. C.", jest p. adm. St. Grzybowski, honorowy Doktór Nauk Technicznych Politechniki Warszawskiej; wice-prezesem p. dyr. Z. Kittel; członkami:

p. dyr. J. Dębicki, p. dr. K. Esden-Tempski, p. dyr. L. Jasieński, p. adm. L. Nowakowski, p. dyr. E. Olex, p. dyr. B. Peretjatkowicz, p. dyr. T. Śliwiński, p. dyr. Z. Smoczyński i p. adm. Wł. Żurawski oraz kierownicy wydziałów Instytutu: mechaniczno-cieplnego p. inż. I. Dąbrowski, elektrycznego — p. inż. St. Śliwiński i chemiczno-technologicznego — prof. K. Smoleński, a od r. 1930/31 także redaktor „Gazety Cukrowniczej" p. inż. dr. Z. Przyrembel.

W okresie sprawozdawczym Kuratorjum Instytutu, a wraz z niem całe cukrownictwo polskie, poniosło nieodżałowaną stratę przez śmierć członków swoich: ś. p. inż. L. Rossmanna i ś. p. dyr. K. Dąbrowskiego. Cześć Ich pamięci!

Na posiedzeniach Kuratorjum, które odbywają się systematycznie co parę miesięcy, składane są przez kierowników Wydziałów szczegółowe sprawozdania z wykonanych prac, przedstawiane programy zamierzonych badań i poczynań, układane są budżety Instytutu i wogóle omawiane wszystkie ważniejsze sprawy, dotyczące Instytutu. W osobach członków Kuratorjum Instytut posiada pierwszorzędnych znawców przemysłu cukrowniczego, pracujących na naczelnych stanowiskach w różnych dzielnicach Polski, wybitnie zasłużonych w rozwoju zarówno praktycznym jak naukowym techniki cukrowniczej, a przytem wypróbowanych przyjaciół, dawniej C. L. C., a dziś całego Instytutu, mających zrozumienie doniosłego znaczenia działalności wszystkich Wydziałów Instytutu dla dalszego pomyślnego rozwoju techniki cukrowniczej w Polsce. Członkowie Kuratorjum, a szczególniej prezes p. St. Grzybowski, biorą żywy udział we wszystkich naszych pracach, okazując głębokie zainteresowanie ich biegiem i wynikami, a przyjazna z Ich strony krytyka i wypróbowane rady, wynikające z obszernego Ich doświadczenia, gorąco brane są do serca i rozumu przez kierowników Wydziałów, jako wytyczne w dalszej ich działalności.

3. Zarząd. Bieżącemi sprawami Instytutu, o charakterze głównie administracyjnym, kieruje Zarząd, składający się z Prezesa Kuratorjum p. St. Grzybowskiego i kierowników Wydziałów: pp. St. Śliwińskiego, pełniącego w czasie obecnym obowiązki dyrektora administracyjnego Instytutu, I. Dąbrowskiego i K. Smoleńskiego oraz p. redaktora Z. Przyrembla.

4. Personel. Stanowisko Kierownika Wydziału Chemiczno-technologicznego (Dyrektora C. L. C.) pełni w dalszym ciągu prof. zwyczajny Politechniki Warszawskiej inżynier technolog K. Smoleński, członek Korespondent Krakowskiej Akademji Umiejętności, członek czynny Akademji Nauk Technicznych i Warszawskiego Towarzystwa Naukowego, Komandor orderu „Polonia Restituta". Stanowisko zastępcy dyrektora do dnia 1/X — 28 r. pełnił w dalszym ciągu p. inż. Br. Nowakowski, który następnie przeszedł do Wydziału Ogólnego Instytutu, a od dn. 1/IV — 29 r. opuścił Instytut, przechodząc do pracy bezpośrednio w przemyśle cukrowniczym. Żegnając się z nim raz jeszcze na tem miejscu, dziękujemy mu za jego wytrwałą pracę w C. L. C., pełną inicjatywy i samodzielności, podkreślamy znaczną wartość praktyczną jego prac nad „zabarwieniem soków na wyparce" i nad „wytrzymałością tkanin filtracyjnych i worków do ładowania cukru" oraz życzymy mu owocnej działalności na dalszych stanowiskach w przemyśle.

Od dn. 1/X — 29 r. stanowisko zastępcy dyrektora objął p. inż. J. Zaleski, który przedtem przez szereg lat prowadził dział analityczny.

Obowiązki asystentów spełniali w dalszym ciągu: p. inż. W. Reicher, który od 1/X — 29 r. prowadzi dział analityczny, i p. inż. M. Werkenthin; p. inż. H. Teraszkiewiczówna opuściła C. L. C. od 1/II — 31 r., i stanowisko jej objął (od 1/IV—31 r.) p. inż. T. Pietrzykowski, a od 1/I—32 r. pracuje p. inż. A. Młynarski. Od dn. 1/VI — 29 r. utworzony został w C. L. C. oddział „Oczyszczania wód ściekowych", którego prowadzenie powierzone zostało p. inż. dr. F. Polakowi, a po opuszczeniu przezeń C. L. C. — p. inż. W. Jurewiczowi. Prócz tego pracowali w C. L. C. w charakterze czasowych młodszych asystentów następujący studenci Politechniki Warszawskiej: J. Dobek, St. Markiewicz, R. Krzętowski, J. Jarkowska, M. Hiszpański. Asystenci starsi, współpracujący z kierownikiem Wydziału przez czas dłuższy, poczynili znaczne postępy i wyrobili się w niektórych kierunkach na samodzielnych pracowników. Taki stan rzeczy pozwala na prowadzenie w czasie kampanji większej liczby badań technologicznych na warsztacie fabrycznym oraz na wykonywanie większych prac przez zespół pracowników, z których każdy ma wtedy powierzoną sobie pewną część programu ogólnego. Jako kierownikowi C. L. C. jest mi przyjemnie złożyć na tem miejscu podziękowanie wszystkim moim współpracownikom za ich pracę: inteligentną, uczciwą i wytrwałą, a w pewnych okresach, np. w czasie kampanji (która dla nas jest zawsze zbyt krótka!) lub w czasie przygotowania eksponatów na P. W. K., bardzo ciężką, wymagającą oddania się sprawie i pewnego poświęcenia.

Prócz tego C. L. C., od czasu zorganizowania Instytutu korzysta, narówni z innemi Wydziałami, z usług buchalterki p. W. Lacińskiej i sekretarki—dawniej p. A. Jelińskiej, a od 1/IX-30 r. p. J. Cichockiej, którym również serdecznie dziękuję za ich chętną współpracę z C. L. C.

Obowiązki laboranta spełniał w dalszym ciągu p. K. Roszczyk, a obowiązki gońca p. L. Kozicki, obowiązki woźnego Instytutu — p. W. Kołodziejek, którym również dziękuję za ich pracę.

5. Lokal. W okresie sprawozdawczym C. L. C. zajmuje ten sam lokal przy ulicy Krakowskie Przedmieście Nr. 7 m. 18, co i poprzednio. Lokal ten, który C. L. C. zajmuje od r. 1912, przerobiony jest ze zwykłego 5-cio pokojowego warszawskiego mieszkania i po wszystkich przeróbkach składa się z jednej większej sali i z 5 niewielkich pokojów na II piętrze oficyny. Z chwilą otrzymania przez Instytut lokalu po „Warszawskim" Związku Cukrowniczym na I piętrze tej samej oficyny, gabinet kierownika C. L. C. i bibljoteka przeniesione zostały do tego lokalu i w ten sposób zwolnione zostały dwa niewielkie pomieszczenia, z których jedno przeznaczone zostało na pokój wagowy, a zarazem polarymetryczny i przechowalnię cenniejszych przyrządów, a drugi dostosowany — od biedy — do potrzeb pracowni do badania wód ściekowych. Przeznaczenie innych pomieszczeń jest następujące: większa sala jest ogólną pracownią chemiczną, w której pracuje zwykle trzy osoby: zastępca kierownika, jeden ze starszych asystentów i asystent młodszy. Jedno z dalszych pomieszczeń służy jako pracownia działu analitycznego, drugie — jako pracownia do pomiarów fizyko-chemicznych, wreszcie ostatnia „ciupka" jest gabinetem zastępcy kierownika. Przez szereg drobnych przeróbek i przesunięć wszystkie pomieszczenia doprowadzone zostały do stanu stuprocentowego wyzyskania i sprawa lokalu C. L. C. doszła do „martwej ściany", od której niema już możności dalszego ruchu

Zajmowany obecnie przez C. L. C. lokal od dłuższego już czasu zupełnie nie odpowiada istotnym potrzebom tej poważnej placówki, która w ostatnich latach pięciu tak znacznie rozszerzyła zakres swojej działalności. Skrajna ciasnota pomieszczeń; niemożność dostosowania ich do wymogów współczesnej badawczej pracowni technologicznej; brak wielu niezbędnych pomieszczeń, że wymienimy choćby: brak właściwego pomieszczenia do ścisłych pomiarów polarymetrycznych, refraktometrycznych i t. p., brak składu szkła, odczynników, próbek analizowanych, brak właściwego pomieszczenia do robót przygotowawczych i brudnych, brak dużej sali do wykonywania doświadczeń na większą skalę i t. p., — wysoce utrudniają, a niekiedy wręcz uniemożliwiają, wykonanie wielu badań, które uważamy za jak najbardziej pożądane dla potrzeb naszego przemysłu cukrowniczego. Warunki higjeniczne dla osób pracujących w C. L. C., z powodu ciasnoty, niemożności urządzenia prawidłowej wentylacji, ścieków i t. d., często także dużo pozostawiają do życzenia. Krótko mówiąc, lokal, który zupełnie wystarczał C. L. C. przed 20 laty, kiedy było ono głównie pracownią analityczną i zatrudniało razem z kierownikiem 2—3 osoby, dziś, kiedy wyrosło ono na Instytut Cukrowniczy, posiadający 6—7 pracowników i obejmujący w działalności swej szereg nowych działów, należy, jak najobjektywniej sądząc, uznać za zupełnie niewystarczający.

6. Urządzenia. Inwentarz. Przyrządy i aparaty.

W okresie sprawozdawczym (w 1929/30 r.) dawny gabinet kierownika C. L. C. na II piętrze przerobiony został na pracownię do badania wód ściekowych. Doprowadzono do niego sieć wodociągową, gazową i ściekową, sprawiono skromne meble (stół laboratoryjny, szafę wyciągową etc.). Zakupiono specjalne szkło i przyrządy; sprowadzono odpowiednie książki i czasopisma. Pracownię mikrobiologiczną, niezbędną do ściślejszych badań nad wodami ściekowemi, urządzono (w 1931 r.) w odpowiednio przerobionem pomieszczeniu „W. C." na półpiętrze.

Pracownię analityczną przeniesiono do oddzielnego pokoju, uzupełniając jej inwentarz meblowy.

W ostatnich paru latach, idąc w dalszym ciągu po tej drodze, którą staraliśmy się uzasadnić w „Pracach C. L. C. w latach 1926 i 1927", nabyliśmy znów szereg cennych *przyrządów* i *aparatów*, z których wymienimy co ważniejsze:

a) Polarymetr precyzyjny systemu F. Bates'a, według ostatniego modelu Praskiej Stacji Cukrowniczej, w wykonaniu firmy Frič (Praha XII, 233, Americká ul. 42); polarymetr ten pozwala na oznaczenie polaryzacji z dokładnością do 0,01—0,02%; niestety, brak odpowiedniego pomieszczenia nie pozwala nam na wykorzystanie w pełnej mierze precyzyjności tego instrumentu. Przy sposobności poruczyliśmy firmie Frič sprawdzenie i oprawienie według nowych zasad płytek kwarcowych do kontroli polarymetrów.

b) Refraktometr fabryczny Zeiss'a, który wstawiony być może do warnika i pozwala na oznaczenie bezpośrednie w każdym momencie gotowania stężenia (*Bx*) syropu międzykrysztalowego. Z refraktometrem tym wykonaliśmy już w kilku cukrowniach badania nad procesem gotowania cukrzyc.

c) Komplet aparatów do doświadczeń nad defekacją i saturacją soków, składający się z miernika do soku, defekatora i dwóch saturatorów, na przerób jednorazowy ok. 20 litrów soku. Przyrządy zaopatrzone są w całkowitą armaturę na wzór aparatów fabrycznych.

d) Warnik doświadczalny o pojemności 50 *kg* cukrzycy; mieszadło do cukrzycy z płaszczem wodnym.

e) Komparatory (obrotowy i blokowy) La Motte'a do ściślejszego oznaczania *pH* metodą kolorymetryczną od firmy La Motte Chemical Products Co, Baltimore, Mc. Cormick Building.

f) Komparator Hellige, w którym zamiast wzorców ciekłych (w próbówkach) zastosowane zostały szkła barwne, oprawione w tarcze obrotowe — od firmy Hellige & Co, Freiburg im Breisgau (Niemcy).

g) Komplet przyrządów do precyzyjnego oznaczania *pH* metodą potencjometryczną, w tej liczbie potencjometr firmy „Cambridge Instrument Co" (45 Grosvenor Place, London S. W. 1).

h) Mostek i komorę elektrodową do b. precyzyjnego oznaczania przewodnictwa elektrycznego i zawartości popiołu w produktach cukrowniczych, od firmy Leeds & Northrup, Philadelphia, 4901 Stenton Avenue.

i) Nowy barwomierz (kolorymetr) Stammer'a.

k) Refraktometr cukrowniczy Goerz'a.

l) Nowy kalorymetr z bombą do oznaczania wartości opałowej węgli, od firmy Hugershoff.

m) Mikroskop Zeiss'a, dający 1550-krotne powiększenia.

n) Waga Curie-Bunge do b. szybkiego a dokładnego ważenia, zaopatrzona w urządzenie do tłumienia wahań oraz w skalę, na której odczytuje się zapomocą lupy od 0,01 do 0,0001 *gr*.

o) Termostat elektryczny do badań bakterjologicznych z regulacją na trzy różne temperatury, wykonany przez firmę: Inż. J. Łopatyński i Sp., Warszawa, Warecka 14.

p) Suszarki, piece i grzejniki elektryczne od firmy inż. J. Łopatyński i Sp.

r) Przyrządy kreślarskie: cyrkle, grafjony, linjały, taśmy i t. d.

7. Udział C. L. C. w Powszechnej Wystawie Krajowej. Okres czasu od stycznia do maja 1929 r. użyty został przez personel C. L. C. w głównej mierze na przygotowanie eksponatów na P. W. K. w Poznaniu, wystawionych w Pawilonie Cukrowniczym, gdzie utworzyły one dział „Chemji i technologji cukru". Kierownik C. L. C., narówni z kierownikami innych Wydziałów Instytutu, przyjmował udział w licznych posiedzeniach Komisji Organizacyjnej. Uzyskanie odpowiedniego zasiłku pieniężnego od Komisji, a głównie wytrwała i niezmordowana praca pracowników Instytutu, szczególniej p. inż. W. Reicher'a i p. inż. M. Werkenthin, pozwoliły stworzyć z działu „Chemji i technologji cukru" pewną całość, harmonijną pod względem estetycznym, ciekawą dla widza, nawet dla niefachowca, a w niektórych swych częściach pouczającą dla specjalistów lub posiadającą trwałą wartość naukową czy dydaktyczną.

Pod tym względem wyróżnić należy: dwie duże kolekcje, obejmujące w prawidłowem zestawieniu wszystkie produkty, odpadki i materjały pomocnicze cukrowni oraz rafinerji, do nich dwie piękne tablice, podające schematy roboty dla cukrowni i rafinerji, uzgodnione z kolekcjami; tablice, podające przerób produktów w cukrowniach polskich; zestawienie wartości

odżywczej wysłodków i melasu w porównaniu ze zwykłemi paszami; wreszcie 8 tablic, ilustrujących w sposób poglądowy i zarazem efektowny główne prace, wykonane przez C. L. C. w okresie 1923—1928 r. W celu spopularyzowania nowych metod kontroli w cukrowniach, obok wystawienia całego urządzenia laboratorjum cukrowniczego, przedstawione zostały, częściowo w naturze, częściowo w postaci fotografji lub rysunków, nowe przyrządy, służące do wskazanego celu. Nie będzie przesadą, jeżeli powiemy, że Pawilon Cukrowniczy głównie dzięki działom, wystawionym przez Wydziały Instytutu (mechaniczno-cieplny, elektryczny, chemiczno-technologiczny, fitopatologiczny, rolniczy) i przez Redakcję „Gazety Cukrowniczej", mógł być uznany za jeden z najbardziej ciekawie i pouczająco, a zarazem pięknie, urządzonych pawilonów przemysłowych na Wystawie[1]).

Ważniejsze z wymienionych okazów działu „Chemji i technologji" wcielone zostały obecnie do Działu Cukrownictwa (imienia Jana Zagleniecznego) przy Muzeum Przemysłu i Techniki.

8. Badania technologiczne na warsztacie fabrycznym. Środek ciężkości prac badawczych, wykonywanych przez C. L. C., jak o tem już niejednokrotnie mieliśmy sposobność wypowiedzenia się, chcieliśmy i w dalszym ciągu chcemy widzieć w badaniach technologicznych, prowadzonych bezpośrednio na warsztacie fabrycznym. W okresie sprawozdawczym nie szczędziliśmy dalszych w tym kierunku wysiłków, opracowując kilka tematów, które z tych lub innych względów wydały się nam specjalnie ważnemi dla cukrownictwa polskiego w jego dzisiejszym stanie.

Z biegiem lat wyrobił się pewien schemat wykonywania tego rodzaju badań. Zaczynamy od zebrania odpowiedniej ankiety, która daje nam pojęcie o urządzeniach, jakie posiadają cukrownie polskie na danej stacji i o przyjętych sposobach roboty. Według danych ankiety wyznaczamy kilka charakterystycznych typów urządzeń i sposobów roboty i dla każdego typu szczegółowo badamy wyniki, osiągane w paru-kilku cukrowniach. Celem idealnym tych badań jest: 1) porównanie między sobą różnych typów urządzeń lub roboty w celu odnalezienia najlepszego z nich, 2) ustalenie norm dla aparatów lub wyników roboty, 3) głębsze wyjaśnienie istoty procesów technologicznych w zależności od różnych czynników, 4) wykrycie najczęściej popełnianych błędów i podanie sposobów usunięcia ich, wreszcie 5) opracowanie metod dokładniejszej kontroli danej stacji. Doświadczenie prędko nauczyło nas, że rozwiązanie wskazanych zadań li tylko przez badania, wykonywane na warsztacie fabrycznym, przy poważnem traktowaniu sprawy, jest rzeczą bardzo trudną, a w wielu przypadkach wręcz niemożliwą. Wyniki roboty fabrycznej zależą od tak licznych, a w poszczególnych fabrykach bardzo różniących się między sobą, czynników, że bezpośrednie porównywanie rezultatów prowadzi często do fałszywych wniosków. Rzeczą prawie niemożliwą jest wykonywanie w fabrykach właściwych doświadczeń, t. j. badanie wpływu jednego

[1]) Obszerniejszy opis Pawilonu Cukrowniczego na P. W. K. i eksponatów, wystawionych przez Instytut, znaleźć można w artykułach: Dr. T. L. — Cukrownictwo Polskie na Powszechnej Wystawie Krajowej w Poznaniu, Gaz. Cukr., **64**, 1929 r., str. 602, Pawilon Przemysłu Cukrowniczego na Powszechnej Wystawie Krajowej w Poznaniu, Gaz. Cukr. **65**, 1929 r., str. 287; St. Grzybowski: O działalności Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Polsce (Referat, wygłoszony na VIII Zjeździe Cukrowników Rzeczypospolitej Polskiej), Gaz. Cukr., **65**, 1929, str. 342.

ze zmiennych czynników przy utrzymaniu innych bez zmiany. Rzeczą zaś wręcz niewykonalną jest wypróbowanie takiej nowej odmiany roboty, co do której nie można ręczyć, czy nie da ona ujemnych rezultatów i nie zakłóci poważniej normalnego biegu fabryki. To też niezbędnem uzupełnieniem badań fabrycznych muszą być ściślejsze badania, które można wykonać tylko w specjalnie do tego celu dostosowanej fabryczce doświadczalnej. Do sprawy takiej doświadczalni cukrowniczej powrócimy jeszcze w dalszym ciągu niniejszego sprawozdania. Głębsze wyjaśnienie procesów technologicznych, prowadzące do dalszych udoskonaleń i ulepszeń, wymaga często specjalnych badań bardziej naukowych, wykonywanych w laboratorjum. To samo dotyczy opracowania dokładniejszych metod kontroli. Natomiast, zadaniem względnie łatwem, wdzięcznem i wysoce dla praktyki pożytecznem jest wykrywanie częściej popełnianych błędów i podanie sposobów ich usunięcia. Podkreślić tu należy, że pod tym względem C. L. C. posiada dużą, a zwykle w cichości zachowaną, zasługę wobec licznych cukrowni, w których badania swe wykonywało.

Prowadzenie badań bezpośrednio na warsztacie fabrycznym jest cechą charakterystyczną C. L. C., różniącą je od zagranicznych Instytutów Cukrowniczych, które, naogół biorąc, działalności tej nie uprawiają. Uważamy, że ten kierunek działalności C. L. C. należy uznać za wysoce celowy, pożyteczny dla cukrownictwa polskiego i zasługujący na dalsze poparcie. Głównie dzięki niemu C. L. C. stało się instytucją „żywą", znaną technikom cukrowniczym i podtrzymującą z nimi stały kontakt.

Korzystając ze sposobności, raz jeszcze serdecznie dziękujemy pp. dyrektorom i personelowi technicznemu cukrowni, w których wykonywaliśmy różne badania, za Ich zawsze chętne przyjmowanie nas, całkowite otwieranie przed nami warsztatu fabrycznego i wielce cenną pomoc, okazywaną nam w pracy. Przepraszamy też Ich za kłopoty, jakie Im sprawiliśmy zarówno swojemi osobami jak przeszkadzaniem Im w codziennej pracy.

Centralne miejsce wśród badań technologicznych, wykonanych w okresie sprawozdawczym, zajęły sprawy, związane z *oczyszczaniem soków i produktów* w cukrowniach i rafinerjach.

1) Tu przedewszystkiem kontynuowaliśmy studja nasze nad piecami wapiennemi, uważając, że prawidłowe prowadzenie pieca, dające tanie i dobre wapno oraz dobry gaz, jest koniecznym warunkiem dobrego wykonania defekacji i saturacji. Zajmowaliśmy się w dalszym ciągu studjami nad t. zw. automatycznemi piecami wapiennemi, nad nienormalnym biegiem pieców wapiennych, udzielaliśmy porad w sprawie prowadzenia i przebudowy pieców (w tomie niniejszym praca XI).

2) Na zasadzie nabytego doświadczenia opracowaliśmy normy sprawności dla pieców wapiennych i pomp gazowych (IX), uzupełniając je ogłoszeniem wyników ankiety o sprawności pieców i pomp (X).

3) Wykonaliśmy liczne analizy wapn, wapniaków i koksów oraz gazu saturacyjnego (XII, XIII, XIV).

4) Dla lepszego zrozumienia procesów, zachodzących w piecu wapiennym wykonaliśmy ściślejsze naukowe badanie nad szybkością wypalania wapniaków (XV). Wymienione tu badania nasze, razem z wykonanemi dawniej studjami nad piecami wapiennemi, tworzą pewną całość, charakteryzującą chemiczne i technologiczne sprawy, związane z wypalaniem wapna.

Następną grupę stanowią prace, dotyczące bezpośrednio podstawowych procesów oczyszczania soku surowego, t. j. defekacji i saturacji.

5) W czasie kampanji 1929/30 i 1930/31 r. zebrana została ankieta, dotycząca urządzeń i sposobów roboty na stacjach oczyszczania soków i wykonane zostały analizy soków ze wszystkich cukrowni polskich (III i IV).

6) Dużo uwagi poświęcono nowym sposobom oczyszczania soków. Zapoznano się bliżej ze sposobem Komers'a i Cuker'a przez zwiedzenie fabryczek, pracujących tym sposobem, i wykonanie analiz pobranych próbek produktów (V). Zajęto się szczegółowem zbadaniem wartości sposobu prof. D. Teatini'ego; zwiedzono fabryki belgijskie, pracujące tym sposobem; w czasie kampanji 1931/32 r. wypróbowano sposób ten w dwóch cukrowniach polskich (VI, VII, VIII).

Dalszą grupę badań nad oczyszczaniem soków i produktów stanowią badania nad węglami aktywowanemi i zbliżonemi do nich materjałami cedzącemi.

7) Dużo wysiłku poświęcono opracowaniu metod badania węgli aktywowanych i ocenie porównawczej głównych gatunków węgli aktywowanych oraz zastosowaniu węgli w cukrowniach polskich (Prace XVII i XVIII oraz niewydrukowany jeszcze odczyt K. Smoleńskiego, wygłoszony na Zebraniu Koła Techników Cukrowników w Warszawie, dn. 22. II. 1932 r.).

8) Zajmowano się też oceną zastosowania do cedzenia t. zw. „celitów" (oczyszczonej ziemi okrzemkowej), wykonywując doświadczenia zarówno laboratoryjne jako też fabryczne (XIX, XX).

Drugie z kolei miejsce wśród badań technologicznych zajęły prace nad *przerobem produktów*. Tu należy zaliczyć:

9) Badania nasze nad przerobem produktów w cukrowniach polskich (XXII) oraz nad gotowaniem cukrzyc (XXI).

10) Rozpoczęte jeszcze w okresie poprzednim, a obecnie doprowadzone do końca, badania nad jakością polskich cukrów białych (XXIII).

11) Wykonane w okresie poprzednim studja nad suszeniem, chłodzeniem i odsiewaniem cukru białego zostały uzupełnione i częściowo ogłoszone drukiem (XXIV).

12) Wykonane zostały szczegółowe analizy melasów ze wszystkich prawie cukrowni polskich (XXV).

9. Prace działu „oczyszczania wód ściekowych w cukrowniach". Osobne miejsce wśród badań technologicznych, wykonywanych na warsztacie fabrycznym, zajmuje działalność C. L. C., dotycząca oczyszczania wód ściekowych. Odpowiedni dział rozpoczął swoją działalność latem 1929 r. i prowadzony był, pod ogólnym moim kierunkiem, początkowo przez p. inż. dr. F. Polaka, a obecnie przez p. inż. W. Jurewicza. Ubiegłe trzy lata przekonały nas, jak bardzo na czasie było otwarcie tego działu i jak ważne będzie on mógł oddać usługi polskiemu cukrownictwu. Przy dziale tym organizujemy stopniowo pracownię biologiczną i bakterjologiczną. W przeciągu ubiegłych trzech lat dział oczyszczania wód wykonał następujące prace:

1) Drogą ankiety i osobistych wywiadów zebrano według określonego planu szczegółowe dane o gospodarce wodami czystemi i brudnemi we wszystkich cukrowniach polskich (XXVI).

2) Ogłoszono szereg artykułów, dotyczących ogólnych metod oczyszczania wód ściekowych (XXVII, XXVIII, XXIX).

3) W czasie trzech kampanij prowadzono w licznych cukrowniach badania nad gospodarką wodami czystemi i brudnemi, wykonywując analizy głównych kategoryj wód i udzielając cukrowniom porad dla ulepszenia gospodarki wodnej (XXX oraz niewydrukowany odczyt inż. W. Jurewicza, wygłoszony na Zebraniu Związku Kierowników Cukrowni, dn. 16.III.1931 r.).

4) Zbadano w paru cukrowniach nowe sposoby fermentacyjne oczyszczania wody dyfuzyjnej i prasowej (XXVIII, XXX).

5) Zapoznano cukrowników polskich z nową metodą chlorowania wód ściekowych (XXXI i XXXII) i wykonano próby chlorowania wody spławiakowej (XXXIII).

6) Wykonano dla kilku cukrowni projekty oczyszczania wód ściekowych i udzielono licznych porad w tej sprawie.

7) Przeprowadzono badania nad odkażaniem baterji dyfuzyjnej przy użyciu pewnych antyseptyków (XXXV, XXXVI).

10. Drobniejsze badania technologiczne. Bliski kontakt z warsztatami fabrycznemi, podtrzymywany przez częste wizyty, składane cukrowniom w czasie kampanji, pozwala C. L. C. na otrzymywanie do zbadania różnych ciekawych materjałów, których analizy prowadzą nieraz do wartościowych uogólnień chemiczno-technologicznych. Wymienimy tu kilka takich badań:

1) Analiza niezwykłego osadu z turbokompresora gazu saturacyjnego (XVI).

2) Analiza pewnych osadów z wysączyn kotłów parowych, zawierających chlorek sodu oraz mleczan i octan wapnia (LIII).

3) Analiza osadów z poszczególnych działów wyparki pewnej cukrowni; przyczyną powstawania tych osadów był zły gatunek wapniaka (LI).

4) Badania nad przyczynami wytapiania się obmurowań kotłów parowych; jedną z nich może być nieodpowiedni skład popiołu z węgla (LII).

5) Analizy pewnych osadów, powstających w kotłach parowych i będących przyczyną przepalania ścianek (LXIV).

6) Do tej grupy badań można też zaliczyć studja nad otrzymywaniem inwertowanych syropów cukrowych (XLIX), oznaczenie wartości opałowej melasu (LIX) i t. p.

11. Ściślejsze badania naukowe. Głębsze rozumienie procesów technologicznych, niezbędne dla dalszego ich postępu, oraz dalszy rozwój metod kontroli fabrykacji — wymagają ścisłych badań naukowych. Tego rodzaju badania prowadzone są pod naszym kierunkiem w Pracowni Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej. W ostatnich kilku latach wykonano następujące prace.

1) Dalsze badania nd związkami pektynowemi, ogłaszane drukiem w „Rocznikach Chemji" (XXXVIII). Dotyczyły one głównie fizyko-chemicznych własności związków pektynowych, jako koloidów, oraz syntezy pewnych pochodnych kwasu poligalakturonowego (wespół z p. W. Pardo) i kwasu galakturonowego (wespół z p. M. Cichockim).

2) Badania nad koloidami melasu (wespół z p. A. Brodowskim), które doprowadziły do bliższego poznania substancji barwnej melasów (XXXIX).

3) Badania nad koloidami soku buraczanego i soku dyfuzyjnego oraz nad ich koagulacją (XL).

4) Alkaliczność i *pH* przy saturowaniu soków (wespół z pp. R. Krzętowskim i A. Chojnackim) (XLI).

5) Konduktometryczne oznaczanie popiołu w cukrach białych (z p. T. Pietrzykowskim) (XLVIII).

6) Napięcie powierzchniowe produktów cukrowniczych, głównie wpływ pewnych niecukrów na napięcie roztworów sacharozy (z p. Wł. Kozłowskim) (XLIII).

7) Porównawcza ocena kilku gatunków węgli aktywowanych, a w ich liczbie dwóch węgli polskiej fabrykacji („Carbomel" i „Horodenka") — wspólnie z p. Wł. Żero (Odczyt 22. II. 1932 r.).

Na ukończeniu znajdują się w danej chwili prace, dotyczące: węgli aktywowanych, oczyszczania klarówek, szybkości krystalizacji cukru i inn.

12. Dział analityczny. Dział analityczny, prowadzony do 1/X — 29 r. przez p. inż. J. Zaleskiego, a od tej daty przez p. inż. W. Reicher'a, rozwija się nadal normalnie w kierunku, wytkniętym przez kierownika C. L. C. jeszcze w okresie poprzednim, w kierunku ograniczenia liczby analiz, przyjmowanych od firm i osób postronnych oraz przyciągnięcia większej liczby analiz od cukrowni. Ogólna liczba analiz w ostatnich latach (29/30 i 30/31) spadła dość znacznie, jeżeli jednak odrzucić analizy o charakterze przypadkowym, to liczba pozostałych analiz, obejmująca głównie analizy pomocniczych materjałów, stosowanych w cukrowniach, uległa względnie nieznacznemu spadkowi. Pocieszającym objawem jest wzrost liczby analiz materjałów opałowych. Rodzaj wykonywanych analiz pozostaje naogół ten sam i obejmuje głównie: melasy, cukry, cukrzyce, buraki, wysłodki, materjały opałowe, nasiona buraczane, nawozy sztuczne, smary, tłuszcze, wody (czyste i brudne), wapniaki, wapna, cegły ogniotrwałe, osady, popioły, żużle, ultramaryny, tkaniny, worki, szpagaty, metale i t. p. C. L. C. gromadzi stopniowo bogaty materjał, dotyczący analiz różnych materjałów, stosowanych w polskich cukrowniach, jako to: węgli kamiennych, nasion buraczanych, wapniaków, melasów i t. p. W okresie sprawozdawczym dział analityczny wykonał też znaczną liczbę analiz, noszących charakter badawczy, a dotyczących głównie różnych osadów, w tej liczbie osadów z kotłów parowych. Szczegółowe sprawozdanie działu analitycznego podane jest w końcu niniejszego tomu (LXIV).

13. Nowe metody i przyrządy do kontroli fabrykacji. Kontynuując pracę, rozpoczętą w okresie poprzednim, zajmowaliśmy się i w okresie sprawozdawczym propagandą nowych metod i przyrządów do kontroli fabrykacji (w szczególe: do konduktometrycznego oznaczania popiołu, do oznaczania *pH*, do spektrofotometrycznego oznaczania zabarwienia i t. p.) (LIV, XLVIII, XLIII, LV, LVI, LVII oraz odczyty p.p. M. Werkenthin, T. Pietrzykowskiego i A. Młynarskiego na dorocznem Zebraniu Koła Techników Cukrowników, 23 i 24 maja 1932 r.). Wysiłki nasze zostały uwieńczone pewnem

powodzeniem: część cukrowni wprowadziła oznaczanie *pH*, konduktometryczne oznaczanie popiołu i t. p. Wykonaliśmy też sami liczne badania, dążące do ulepszenia lub rozszerzenia zakresu zastosowania tych nowych metod i przyrządów.

14. Działalność pedagogiczna. Do działalności pedagogicznej C. L. C., rozumianej w szerszem znaczeniu tego słowa, należy zaliczyć udział pracowników C. L. C. w „Kursach dla Techników Cukrowników", organizowanych przez Instytut Przemysłu Cukrowniczego. Znaczna część odczytów, wygłaszanych przez pracowników C. L. C., również ma na celu głównie względy nauczania.

Działalność pedagogiczna C. L. C., w ściślejszem znaczeniu tego słowa, wyraża się głównie w corocznem urządzaniu (ok. 10 września) „*Kursów dla chemików kampanijnych*". Kursy te trwają 10 — 14 dni i obejmują: krótki wykład cukrownictwa i kontroli fabrykacji, ćwiczenia praktyczne z analizy cukrowniczej i kolokwium. Ze względów praktycznych Kursy odbywają się na terenie Zakładu Technologji Węglowodanów Politechniki, pod kierunkiem p. p. docenta A. Siwickiego i inż. J. Zaleskiego. Kursy te cieszą się dużem powodzeniem i niewątpliwie przyczyniają się do podniesienia poziomu wykształcenia studentów, pełniących obowiązki chemików kampanijnych (LXIII).

Pewna liczba chemików, pracujących już w cukrowniach, zapoznawała się w C. L. C. z nowemi metodami kontroli cukrowniczej.

Z ramienia Rady Naczelnej od kilku lat przedstawiciele C. L. C. (p.p. inż. J. Zaleski, inż. W. Jurewicz) przyjmują udział w dorocznych egzaminach ostatecznych w Państwowej Szkole Przemysłowej w Bydgoszczy (LXII).

Część personelu C. L. C. opracowuje referaty do działu „Sprawozdań z czasopism obcych", prowadzonego pod redakcją p. inż. A. Siwickiego.

15. Kursy dla techników cukrowniczych. W okresie sprawozdawczym staraniem Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Polsce urządzone były w marcu 1930 r. Kursy dla Techników Cukrowników, przeznaczone głównie dla zmianowych i mechaników. Personel C. L. C., oprócz pewnej pomocy w organizacji Kursów, przyjął w nich udział przez wygłoszenie następujących odczytów: K. Smoleński — Zakłócenia normalnego biegu fabrykacji, J. Zaleski — Elementy chemji i fizyki, M. Werkenthin — Kontrola chemiczna i techniczna, oraz przez przyciągnięcie kilku odczytowców z grona pracowników Zakładu Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej (St. Kowalewski — Smary i smarowanie, J. Dubois — Paliwo i spalanie).

16. Działalność wydawnicza. Z inicjatywy p. Prezesa Kuratorjum St. Grzybowskiego i prof. K. Smoleńskiego wydany został nakładem Koła Techników Cukrowników polski przekład książki p. I. A. Kucharenki p. t. „Przewodnik gotowacza" w tłumaczeniu K. Xiężopolskiego pod redakcją inż. A. Siwickiego.

W 1930 r. z inicjatywy p. Redaktora Z. Przyrembla i K. Smoleńskiego, a przy materjalnem poparciu Rady Naczelnej Polskiego Przemysłu Cukrowniczego utworzony został przy Instytucie „Fundusz Wydawniczy".

Środkami tego funduszu zostały, między innemi, wydane „Tablice do oznaczania % cukru i czystości soków cukrowniczych", opracowane przez p. inż. J. Zaleskiego; uczyniły one zadość potrzebie oddawna już odczuwanej przez ogół chemików cukrowniczych.

Z inicjatywy prof. K. Smoleńskiego, przy moralnem poparciu p. Redaktora Z. Przyrembla i przy materjalnej pomocy Rady Naczelnej oraz Funduszu Kultury Narodowej p. magister chemji W. Włostowska (dawniejsza asystentka Zakładu Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej) opracowała obszerny podręcznik „Chemji węglowodanów"; poważna część tego dzieła poświęcona jest sacharozie i innym węglowodanom, interesującym cukrownika. Druk tego dzieła jest na ukończeniu.

W najbliższych latach mamy zamiar wydać nowy „Podręcznik do rozbiorów chemicznych w cukrowniach".

17. Cukrownia doświadczalna. Ściślejsze badania technologiczne, dotyczące głównych procesów, stosowanych w cukrowni, a szczególniej badania nad oczyszczaniem soków, z trudnością tylko mogą być prowadzone na warsztacie fabrycznym. Nowe sposoby roboty, o których nie można zgóry powiedzieć, czy dadzą pomyślny wynik, niechętnie są próbowane przez fabryki, które mogą się obawiać zahamowania normalnego biegu roboty. Do badań tego rodzaju nadaje się o wiele lepiej specjalna, na niewielki przerób obliczona, cukrownia doświadczalna, która pozwala tanim kosztem i bez obawy o ujemne wyniki próby przeprowadzać z dużą dokładnością liczne, nawet ryzykowne doświadczenia.

Już od 1924 r., wspólnie z p. inż. A. Siwickim, zabiegaliśmy około stworzenia takiej doświadczalni przy Zakładzie Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej. Starania nasze nie znalazły, niestety, dostatecznego zrozumienia i nie doznały należytego poparcia w sferach cukrowniczych. Dużo też wody upłynęło, zanim—przy poparciu niektórych fabryk mechanicznych i nielicznych cukrowni, głównie zaś zużywszy na ten cel w ostatnich latach znaczną część dotacji Zakładu oraz środki, które z różnych źródeł z największym wysiłkiem udało się zdobyć, — doprowadziliśmy budowę doświadczalni do takiego stanu, że w styczniu — lutym 1932 r. mieliśmy zgrubsza zmontowaną główną część fabryczki, do wyparki włącznie, i mogliśmy przeprowadzić próbne jej uruchomienie. Doprowadzenie do końca naszych zamierzeń, t. j. uzupełnienie fabryczki stacją warników, krystalizatorów i wirówek oraz zbudowanie stacji oczyszczania klarówek i innych produktów węglem aktywowanym i t. p., wymaga jeszcze znacznych kosztów, na których pokrycie żadnych już środków nie posiadamy!

Nie zrażeni tem wszystkiem, zamierzamy w czasie kampanji 1932/33 r. przeprowadzić w naszej fabryczce doświadczenia nad nowemi sposobami oczyszczania soków (defekacja wstępna, sposób Teatini'ego).

18. Posiedzenia Związku Kierowników Cukrowni i Koła Techników Cukrowników. Na miesięcznych posiedzeniach cukrowniczych, które w ostatnich latach systematycznie odbywają się w sali Instytutu, kierownik i pracownicy C.L.C. wygłosili w latach 1928/29—31/32 następujące odczyty: K. Smoleński: „O przerobie buraków sposobem Komers'a i Cuker'a", „O najkorzystniejszym czasie trwania kampanji", „O zastosowaniach melasu", „O wartości przerobowej kilku odmian buraków cukrowych", „Porównawcza ocena kilku gatunków węgli

aktywowanych", K. Smoleński i J. Zaleski: „O rozkładzie opadów atmosferycznych w poszczególnych okręgach cukrowniczych"; K. Smoleński i M. Werkenthin: „O nowym sposobie oczyszczania soków według prof. D. Teatini'ego", „Sposób D. Teatini'ego w teorji i w praktyce"; J. Zaleski: „O skażaniu cukru białego", „Węgle aktywowane i ich zastosowanie w przemyśle cukrowniczym"; M. Werkenthin: „O zastosowaniu celitów w cukrowniach i rafinerjach"; W. Reicher: „O inwertowanych syropach cukrowych"; F. Polak: „Wody brudne cukrownicze i ich oczyszczanie podczas kampanji 1929/30 r."; W. Jurewicz: „Wody brudne i ściekowe w cukrowniach polskich".

19. Zjazdy cukrownicze. W okresie sprawozdawczym odbył się Zjazd Cukrowniczy w Poznaniu w czerwcu 1929 r. w związku z Powszechną Wystawą Krajową. Na Zjeździe tym p. adm. St. Grzybowski wygłosił odczyt: „O działalności Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Polsce" i K. Smoleński—odczyt p. t. „Charakterystyka i ocena polskich cukrów białych" (XXIII). W maju 1932 r. odbyło się: Doroczne Zebranie Koła Techników Cukrowników, na którem z pomiędzy pracowników C. L. C. wygłosili odczyty: K. Smoleński — „Państwowa fabryka Związków Azotowych w Mościcach", M. Werkenthin — „Oznaczanie *pH*", T. Pietrzykowski — „Konduktometryczne oznaczanie popiołu", A. Młynarski — „Oznaczanie zabarwienia" i W. Jurewicz — „Kontrola wód brudnych".

20. Współpraca z cukrowniami. Z przyjemnością tu stwierdzić możemy, że w ostatnich kilku latach między cukrowniami polskiemi a C. L. C. zadzierzgnięte zostały węzły ścisłej współpracy, a między kierownikami cukrowni i ich pracownikami a personelem C. L. C. panuje przyjazna atmosfera wzajemnej pomocy i zaufania. Te dobre stosunki wytworzone zostały głównie, jak się nam wydaje, dzięki temu, że zarówno kierownik C. L. C., jak i część personelu spędzają znaczną część kampanji w fabrykach, żywo interesując się biegiem roboty, a szczególniej niedomaganiami i przykrościami, których nie brak w codziennej pracy fabrycznej. Oprócz wizyt, składanych cukrowniom z powodu wykonywania badań technologicznych, prowadzonych przez C. L. C., coraz częstsze są wyjazdy nasze na specjalne zaproszenie cukrowni, w celu okazania pomocy fachowej przeciw różnym zakłóceniom biegu fabrykacji, jak np.: złe cedzenie się soków, niedostateczna sprawność pieców wapiennych, nienormalny bieg pieca, obecność w produktach większej ilości cukru przemienionego, wysokie zabarwienie soków, zbyt wysoka czystość melasów i t. p. Szczególniej częste są w ostatnich latach wyjazdy nasze do cukrowni w celu przekontrolowania gospodarki wodami brudnemi i oczyszczania wód ściekowych.

Oprócz drobnych porad, udzielanych cukrowniom i poszczególnym pracownikom okazyjnie przy odwiedzaniu cukrowni w innych celach, mnożą się z każdym rokiem poważniejsze porady i ekspertyzy, udzielane cukrowniom w rozmaitych sprawach. I tu na pierwszy plan wysuwają się porady i ekspertyzy, dotyczące oczyszczania wód ściekowych.

Dla kilku cukrowni opracowaliśmy szczegółowe plany i projekty przerobienia gospodarki wodami brudnemi. Dla kilku cukrowni sporządziliśmy, po wykonaniu ekspertyzy, projekty przeróbki pieców wapiennych. Dla cukrowni W. opracowaliśmy projekt urządzenia stacji oczysz-

czania soków węglem aktywowanym; innym cukrowniom w tej samej sprawie udzielaliśmy porad. Wielokrotnie udzielaliśmy porad w sprawie usunięcia przyczyn, powodujących powstawanie przykrych osadów, np. w aparatach wyparnych, w kotłach parowych, w przewodach sokowych i t. p. Wykonaliśmy kilka ekspertyz w sprawie przyczyny przepalenia się ścianek kotłów parowych, w sprawie wytapiania się obmurowania paleniskowego i t. p.

Coraz liczniejsze są też przypadki zwracania się do nas chemików fabrycznych o porady w sprawach nowych metod kontroli, np. oznaczania *pH* i t. p.

Do wytworzenia bliższego kontaktu z cukrowniami przyczyniają się też liczne odczyty, wygłaszane przez personel C. L. C., oraz Kursy dla Techników Cukrowników i Zjazdy Cukrownicze, w których personel C. L. C. bierze stale udział.

21. Współpraca z Instytucjami Przemysłu Cukrowniczego. Dość znaczną część wysiłków C. L. C. zużywają też różnego rodzaju prace, wykonywane z polecenia lub z inicjatywy Związków Cukrowniczych, Banku Cukrownictwa i innych instytucyj cukrowniczych. Tu należy zaliczyć przedewszystkiem liczne analizy różnych produktów spożywczych na *zafałszowanie sachaLryNą*. W 1929 r. C. L. C. wykonało (od maja do września) 256 takich analiz, głównie cukierków, lemoniad i piw (LVIII), przyczem w bardzo wielu przypadkach wykryto sacharynę. Analizy te dały materjał i bodziec do wszczęcia walki „z sacharyną", która, z inicjatywy kierownika C. L. C., przeszła do rąk specjalnego oddziału przy zorganizowanej nanowo Komisji propagandy konsumcji cukru. W okresie sprawozdawczym wypadło C. L. C. wielokrotnie udzielać Związkom Cukrowniczym i innym Instytucjom Cukrowniczym *porad* i wykonywać *ekspertyzy* w różnego rodzaju sprawach. Kierownik C. L. C. opracował kilka memorjałów w sprawie *zastosowań*, jakie mógłby znaleźć cukier, biały czy surowy; opinjował w sprawie propozycyj, jakie w tym kierunku z różnych stron były robione.

Dużo uwagi poświęcono sprawie *skażania cukru*, zarówno białego jak surowego (L); opracowano metody „farbowania" cukru, przeznaczonego do specjalnych celów i t. p. Zajmowano się sprawą *zastosowań melasu* (odczyt K. Smoleńskiego, 20.IV. 1931 r.), a w szczególe zastosowaniem melasu, jako paliwa (LIX), jako nawozu i t. p.; zbadano wartość węgla aktywowanego („Carbomelu"), otrzymywanego z melasu według sposobu T. Śliwińskiego (Odczyt K. Smoleńskiego, 22.II.1932 r.).

Z polecenia Organizacyj Cukrowniczych wykonano liczne *analizy* i ekspertyzy w różnych sprawach, np. badanie porównawcze worków do cukru, (w związku z projektem wprowadzenia pewnych nowych gatunków do ładowania cukru krajowego i eksportowego), analizy melasów, w związku z pierwszem napełnieniem zbiorników melasowych w Gdyni.

Udzielono fachowych wskazówek w sprawie urządzenia w Gdyni *pracowni do oceny melasów*, przeznaczonych na eksport.

Na prośbę Komisji Propagandy Konsumcji Cukru przygotowano dwukrotnie dla dwustu szkół *kolekcje*, ilustrujące fabrykację cukru.

Jak o tem już była mowa na innem miejscu, C. L. C. przyjęło żywy udział w urządzeniu *Pawilonu Cukrowniczego* na Powszechnej Wystawie Krajowej w Poznaniu. Znaczna część przygotowanych wtedy eksponatów przeszła obecnie do Działu Cukrownictwa (im. J. Zaglenicznego) przy

Muzeum Przemysłu i Techniki; C. L. C. pomaga p. dyr. St. Śliwińskiemu w urządzeniu działu chemicznego tego Muzeum.

Kierownik C. L. C. parakrotnie występował, w interesie przemysłu cukrowniczego, do *Urzędu Patentowego* z protestem przeciwko wydaniu patentu na rzeczy oddawna znane i stosowane.

W chwili oddania do druku niniejszego sprawozdania C. L. C. zastępca kierownika p. inż. J. Zaleski otrzymał od Warszawskiej Izby Przemysłowo-Handlowej tytuł i prawa „*Rzeczoznawcy Zaprzysiężonego* przy Izbie Przem.-Handl. w dziale analitycznego badania produktów cukrowniczych". Dzięki temu wykonanie analiz cukrów surowych, wysyłanych zagranicę, przejdzie obecnie do właściwej instytucji.

W znacznej części prac, wymienionych w tym rozdziale, brał czynny udział p. inż. J. Zaleski, któremu składam podziękowanie za wybitną pomoc, jaką mi okazał.

Od kilku lat kierownik C. L. C. jest członkiem „*Delegacji Nasiennej*" i w tym charakterze może bliżej zapoznać się i współpracować w tak ważnej sprawie, jaką jest dla cukrownictwa należyty wybór odmiany buraka; w charakterze członka Delegacji kierownik wziął w ostatnim roku udział w opracowaniu nowych „Wskazówek dla przeprowadzania doświadczeń z odmianami nasion buraków cukrowych" i „Regulaminu doświadczeń konkursowych".

Bliższa współpraca z Delegacją dała kierownikowi pochop do rozpoczęcia obszernych badań dla wyjaśnienia istotnej wartości przerobowej buraków wysokocukrowych w porównaniu z wysokoplennemi (odczyt 23.II.1932 r.).

22. Współpraca z postronnemi organizacjami i osobami. Niejednokrotnie też wypadło kierownikowi C. L. C. i jego pracownikom wejść w kontakt z postronnemi organizacjami i osobami i służyć im różnego rodzaju informacjami i poradami. Nie mówiąc tu o kontakcie na tle pracy czysto-naukowej, mamy na myśli przedewszystkiem porady, udzielane przedstawicielom rolnictwa i firm nasiennych, a więc organizacyj, stojących jaknajbliżej cukrownictwa. Przez czas pewien byliśmy też w kontakcie ze Związkiem Fabrykantów Cukrów i Czekolady, udzielając ich przedstawicielowi informacyj w sprawie syropów cukrowych, przydatnych do fabrykacji wyrobów cukierniczych. Coraz też częściej zwracają się do nas o wykonanie ekspertyzy przedstawiciele różnych firm, dostarczających przemysłowi cukrowniczemu artykułów pomocniczych. Zachowując w tych sprawach jaknajwiększą ostrożność, gwarantującą nam wolną rękę, korzystamy w poszczególnych przypadkach ze sposobności, ażeby bliżej poznać pewne artykuły techniczne. Tak wykonaliśmy badanie kilku nowych zagranicznych węgli aktywowanych, paru gatunków ultramaryny. Korzystając ze sposobności, zwiedzamy fabryki, mające związek z przemysłem cukrowniczym, np. fabryki maszyn, wytwórnie cegieł ogniotrwałych, Państwową Fabrykę Związków Azotowych (w szczególe dział produkcji chloru ciekłego) (odczyt 23.V.1932 r.).

23. Stosunki z zagranicą. Wyjazdy za granicę. Wydawnictwa C. L. C., a więc: „Przepisy do kontroli fabrykacji" (1926/27 r.), „Prace Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego w latach 1926—1927" (28/29 r.), i ostatnio wydane „Tablice do oznaczania % cukru i czystości soków cukrowniczych" (30/31 r.) zostały przez nas w pewnej liczbie egzemplarzy rozesłane głównym Instytutom

cukrowniczym i redakcjom czasopism cukrowniczych w różnych krajach. Dzięki temu wszystkie czasopisma cukrownicze zamieściły o tych wydawnictwach poważniejsze wzmianki, naogół utrzymane w tonie pochlebnym i przyjaznym. Streszczenia francuskie, w które zaopatrzyliśmy wszystkie artykuły, umieszczone w „Pracach C. L. C." zostały przedrukowane w niektórych czasopismach („La Sucrerie Belge"). Część prac naszych, drukowanych w „Gazecie Cukrowniczej", jest stale referowana w czasopismach zagranicznych.

Kierownik C. L. C. odbył w okresie sprawozdawczym kilka wycieczek za granicę w celach naukowo-technicznych. W czasie kampanji 1929/30 r. zwiedził w Czecho-Słowacji dwie fabryczki (Tavikovice i Krumsino), pracujące sposobem Komers'a i Cuker'a; w 1930/31 zwiedził (wspólnie z p. M. Werkenthin) w Belgji dwie cukrownie (Hougaerde II i Gembloux), pracujące sposobem D. Teatini'ego; w tymże roku (wspólnie z p. J. Zaleskim) zapoznał się z cukrownictwem Rumuńskiem, zwiedzając szereg cukrowni, w tej liczbie cukrownię w Bielcach, urządzoną na robotę sposobem Komers'a i Cuker'a.

We wrześniu 1932 r. odbył się, po 20-letniej przerwie, kolejny VIII „Zjazd Międzynarodowy do ujednostajnienia metod analityki cukrowniczej" w Amsterdamie, na którym Polskę reprezentowali prof. K. Smoleński i inż. M. Werkenthin. Zjazd ten dał przedstawicielom Polski sposobność do wejścia w bliższe stosunki z wybitniejszymi chemikami cukrowniczymi różnych krajów.

Na wiosnę 1931 r., z inicjatywy jeneralnego Dyrektora cukrowni i rafinerji w Tirlemont p. Julien Bergé zawiązało się, przy udziale przedstawicieli różnych krajów, międzynarodowe porozumienie w sprawie utworzenia „Międzynarodowego Instytutu do badań nad burakiem cukrowym".

Stosunki tej nowej organizacji międzynarodowej z Polską nawiązane zostały przez osobę kierownika C. L. C. Na dwa Zjazdy, które dotychczas się odbyły, wydelegowany został w imieniu Instytutu Przemysłu Cukrowniczego i Delegacji Nasiennej p. dr. E. Kostecki, dyrektor Związku Hodowców Nasion.

Sprawozdanie to kończę w przeddzień rozpoczęcia nowej kampanji 1932/33 r. Wszystkim Kolegom cukrownikom życzę w tym momencie szczęśliwego jej przeprowadzenia i jaknajlepszych wyników. Szczęść Boże!

prof. K. Smoleński.

10 Października 1932 r.

I

Ś. p. Ludwik Rossmann.*)

Dnia 8 sierpnia 1931 roku zmarł w Warszawie po krótkich cierpieniach ś. p. Ludwik Rossmann, Senjor cukrownictwa polskiego, Honorowy Prezes Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Polsce.

Ś. p. Ludwik Rossmann urodził się w roku 1851 w majątku Czarny Las w ziemi łęczyckiej, jako syn ziemianina, Aleksandra i Michaliny ze Ślewińskich. Gimnazjum ukończył w Warszawie, poczem udał się na studja techniczne zagranicę. Studjował pierwotnie w Dreznie, skąd jednak przeniósł się do Akademji Nauk Technicznych w Berlinie, którą to szkołę ukończył z odznaczeniem. Po powrocie do kraju, jako młody inżynier wstępuje ś. p. Ludwik Rossmann do znanych w owych czasach zakładów mechanicznych firmy Rephan i Scholtze, gdzie, pierwotnie jako kierownik biura konstrukcyjnego, następnie zaś jako naczelny inżynier zakładów, styka się z przemysłem cukrowniczym, wkraczającym w tej epoce na tory wielkoprzemysłowe.

Różnorodność urządzeń mechanicznych, jak również zagadnienia gospodarki cieplnej w cukrownictwie, pociągają młodego inżyniera, dając mu szerokie pole do nowych pomysłów i konstrukcyj w tej dziedzinie.

W roku 1886 opuszcza ś. p. Ludwik Rossmann firmę Rephan i Scholtze i przechodzi na stanowisko dyrektora cukrowni w Józefowie. Po kilku latach pracy w cukrowni, po gruntownem wystudjowaniu procesów technologicznych tej gałęzi przemysłu, zostaje ś. p. Ludwik Rossmann wybitnym specjalistą w dziedzinie cukrownictwa, autorytetem, którego imię staje się zaszczytnie znane nietylko w szczupłych granicach Królestwa Kongresowego, ale i na dalekich rozłogach cesarstwa rosyjskiego, a nawet zagranicą.

Uważając pracę w jednej fabryce za zbyt wąskie pole dla swej inicjatywy i twórczości, opuszcza ś. p. Ludwik Rossmann cukrownię w Józefowie i przenosi się do Warszawy, gdzie mieszka stale już do końca swego życia.

Rozległą swą wiedzę techniczną oraz zdobyte doświadczenie poświęca odtąd ś. p. Ludwik Rossmann polskiemu cukrownictwu, jako budowniczy całego szeregu nowych fabryk cukru, jako doradca zakładów mechanicznych, obsługujących przemysł cukrowniczy, jako inicjator prze-

*) Gaz. Cuk., 69, 1931 r., str. 153.

budowy starych warsztatów, jako nauczyciel całej rzeszy cukrowników polskich.

I oto staje na terenie Królestwa Polskiego nowy typ cukrowni, dokładnie obliczonej, zharmonizowanej, przygotowanej do ekonomicznej pracy. Powstaje nowy typ tak zwanej u nas „Rossmannowskiej Cukrowni", który budzi zainteresowanie całego świata cukrowniczego zarówno ze względu na swój przejrzysty układ, jak też na przeprowadzenie centralizacji wytwarzania energji mechanicznej, co w rezultacie dało możność reorganizacji gospodarki cieplnej i osiągnięcia znacznej oszczędności na opale.

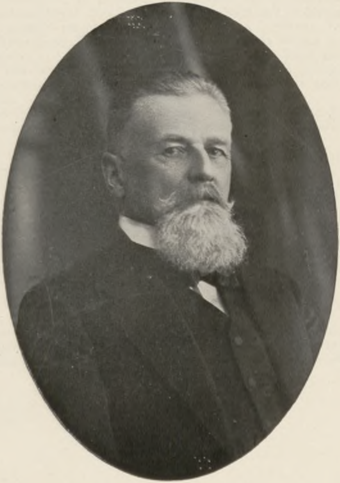
I odtąd, jak do lekarza, zwracają się do ś. p. Ludwika Rossmanna zarządy i kierownicy wielu fabryk o poradę, a On bada, oblicza i projektuje przebudowy tych warsztatów, osiągając w nich niemal tak dobre wyniki pracy, jak w nowozbudowanych cukrowniach. Zasięgają opinji i rady ś. p. Ludwika Rossmana nietylko przedsiębiorstwa krajowe, ale również kierownictwa licznych cukrowni kresowych, tak polskich, jak i obcych.

Trudno dzisiaj wyliczyć wszystkie te cukrownie, które według projektów ś. p. Ludwika Rossmanna zostały wzniesione, oraz te, które pod Jego kierunkiem gruntownej uległy przebudowie, zanotujemy jednak, że niemal największe dwie cukrownie Królestwa — Brześć Kujawski i Lublin zostały postawione w roku 1894 według planów ś. p. Ludwika Rossmanna. Jego dziełem była następnie budowa cukrowni w Nieledwi w roku 1898, w Borowiczkach i w Strzyżowie — w roku 1900, we Włostowie — w roku 1912, a w międzyczasie odbudowa fabryk cukru w Ostrowach, Młodzieszynie, Krasińcu, Poturzynie, przebudowa cukrowni w Leśmierzu, Józefowie, Sannikach, Mirczu, Walentynowie i innych.

Pozostając w stałym kontakcie z cukrownictwem i będąc wielkim budowniczym wytwórni przemysłu cukrowniczego, ś. p. Ludwik Rossmann był równocześnie organizatorem wielu przedsiębiorstw i instytucyj technicznych. Jemu zawdzięcza swe powstanie w roku 1901 Wydział Kotłów i Motorów przy Stowarzyszeniu Techników w Warszawie. On był założycielem w roku 1900 Warszawskiej Fabryki Armatur, a następnie Zakładów Mechanicznych „Ursus". W tem ostatniem przedsiębiorstwie przez wiele lat piastował ś. p. Ludwik Rossmann godność Prezesa Zarządu i Członka Rady Zarządzającej, poza tem był Członkiem Rady Towarzystw Akcyjnych W. Fitzner i K. Gamper, Orthwein i Karasiński i innych.

Od chwili powstania Stowarzyszenia Techników w Warszawie ś. p. Ludwik Rossmann przyjmował w niem bezpośredni i czynny udział i był jedną z najpopularniejszych postaci polskiego świata technicznego.

Zdawałoby się, że człowiek, który tak czynne i ruchliwe prowadził życie, którego niejednokrotnie dokonywane w cukrowniach roboty odrywały od domu i do uciążliwych nieraz zmuszały podróży, nie będzie miał czasu, aby z bogatej skarbnicy wiedzy swojej przelać coś na papier, aby wzbogacić piśmiennictwo rodzime głębszemi pracami zawodowemi, a młodszemu pokoleniu cukrowników polskich dać materjał do poważnych studjów. Ale ś. p. Ludwik Rossmann i na to potrafił znaleźć czas i gdy przedsięwzięta została myśl opracowania wspólnemi siłami najwybitniejszych cukrowników polskich trzytomowego podręcznika cukrownictwa, jakiego w owym czasie nie posiadała żadna zawodowa literatura europejska, ś. p. Ludwik Rossmann stanął na wezwanie i dał



INŻYNIER LUDWIK ROSSMANN
(* 1851 — † 1931).

nam wspaniałe opracowany dział o stężaniu soków w tomie drugim „Cukrownictwa" z roku 1897, oraz wspólnie z panem Stanisławem Grzybowskim opracował rozdział o warnikach w tomie trzecim z roku 1901.

Za wieloletnią owocną pracę na polu przemysłowem ś. p. Ludwik Rossmann odznaczony został orderem Odrodzonej Polski.

Oceniając zasługi ś. p. Ludwika Rossmanna dla polskiego cukrownictwa, uznając autorytet Jego wiedzy, Rada Naczelna Polskiego Przemysłu Cukrowniczego mianowała Go Honorowym Prezesem Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Polsce i oto dzisiaj padła żałoba na Instytut, do którego ś. p. Ludwik Rossmann wnosił z sobą jakiś jasny promień światła, okazywał wiele zainteresowania dla prac i poczynań poszczególnych wydziałów Instytutu, którym zawsze chętnie służył radą i swem bogatem doświadczeniem.

Okryło się żałobą cukrownictwo polskie, do ugruntowania technicznej mocy którego ś. p. Ludwik Rossmann pracami swemi chlubnie się przyczynił.

Padła żałoba na polski świat techniczny, którego Zmarły był dostojnym członkiem i godnym przedstawicielem.

Odszedł człowiek niespopolity, kryształowy i poważny, człowiek o wybitnej inteligencji i głębokiej wiedzy, o wielkiej kulturze duchowej i szerokim poglądzie na świat.

Cześć Jego prochom, cześć Jego jasnej pamięci!

Z. Przyrembel.

Monsieur Louis Rossmann, Ingénieur,

né en 1851, mort en 1931. Constructeur d'un nombre de sucreries, auteur de travaux remarquables concernant le système thermique des sucreries, Président Honoraire du Conseil de l'Institut de l'Industrie Sucrière Polonaise.

II

Ś. p. Kazimierz Dąbrowski*)

Dnia 8 maja roku 1931 zmarł w Włostowie po krótkich cierpnieniach ś. p. Kazimierz Dąbrowski, długoletni dyrektor cukrowni „Włostów".

Ś. p. Kazimierz Dąbrowski urodził się w roku 1869 w Sandomierzu, gdzie też pobierał początkowe nauki w miejscowem progimnazjum, po ukończeniu którego przeszedł do gimnazjum w Radomiu. Uzyskawszy świadectwo dojrzałości w gimnazjum radomskiem, ś. p. Kazimierz Dąbrowski wstąpił na wydział przyrodniczy Uniwersytetu Warszawskiego, a po ukończeniu studjów w roku 1893 rozpoczął pracę na polu przemysłowem. Po rocznej praktyce, odbytej w cukrowni „Leśmierz", objął ś. p. Kazimierz Dąbrowski posadę młodszego chemika w Żytyniu, skąd jednak już po kilku miesiącach przeszedł na stanowisko chemika do cukrowni w Buhajówce na Ukrainie. Młody, pracowity i dociekliwy chemik, posiadający doskonałe przygotowanie teoretyczne, szybko nabywał w Buhajówce praktycznego wyrobienia i w stosunkowo krótkim czasie został wicedyrektorem, a następnie po kilku latach dyrektorem tej cukrowni.

Po piętnastoletnim pobycie w cukrowni buhajowieckiej ś. p. Kazimierz Dąbrowski przeszedł w roku 1909 na stanowisko dyrektora cukrowni w Sieniawie, na Ukrainie, gdzie pozostawał do roku 1918, to jest do chwili, gdy po pogromie tej fabryki przez zrewoltowane bandy włościańskie musiał opuścić zajmowaną placówkę. Po krótkim pobycie w Kijowie objął ś. p. Kazimierz Dąbrowski dyrekcję cukrowni w Berszadzie, na Podolu, skąd jednak po roku musiał ustąpić, wskutek przewrotu bolszewickiego.

W niezmiernie trudnych warunkach, przez Rumunję, dostał się wreszcie ś. p. Kazimierz Dąbrowski w roku 1920 do Polski, a w roku 1921 objął stanowisko dyrektora w cukrowni „Włostów", na którem to stanowisku pozostawał aż do ostatnich dni swego żywota.

Ś. p. Kazimierz Dąbrowski należał do rzędu ludzi, którzy z całym zapałem oddają się swej pracy zawodowej. Przez całe życie pracował nad sobą, stale pogłębiał swe wiadomości teoretyczne, a jednocześnie interesował się wszystkiem, zwłaszcza dużo czasu poświęcał studjom nad naukową organizacją, której zasady wprowadzał do kierowanej przez siebie cukrowni. Jednym z wyrazów pracy na tem polu było zastosowanie

*) Gaz. Cukr., 68, 1931 r., str. 703.

w cukrowni „Włostów" świetlnej sygnalizacji, jako kontroli ciągłości pracy. Instalacja ta znalazła zastosowanie w kilku innych fabrykach cukru w Polsce i obudziła zainteresowanie zagranicą.

Ś. p. Kazimierz Dąbrowski nietylko dużo pracował, ale chciał zawsze, aby z rezultatów jego pracy mógł korzystać szerszy ogół cukrowników, to też chętnie zamieszczał myśli i spostrzeżenia swoje na łamach Gazety Cukrowniczej, w której ogłosił również szereg większych ,wartościowych prac, dotyczących naukowej organizacji umiłowanego przezeń przemysłu cukrowniczego. Poza Gazetą Cukrowniczą, którą zasilał pracami swemi jeszcze w okresie przedwojennym, ś. p. Kazimierz Dąbrowski pisywał w ostatnich czasach do „Przeglądu Organizacji", będącego organem Instytutu Naukowej Organizacji, którego to Instytutu Zmarły był czynnym członkiem. Od chwili powstania Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Polsce był członkiem Kuratorjum tej instytucji.



Nie byłoby to wspomnienie o ś. p. Kazimierzu Dąbrowskim kompletne i ścisłe, gdybyśmy nie podkreślili tutaj wysokiej kultury Zmarłego Kolegi i wielkiego Jego uspołecznienia. We wszystkich organizacjach koleżeńskich brał zawsze czynny udział, należał do prezydjum Związku Kierowników Cukrowni, do Zarządu Koła Techników-Cukrowników, zasiadał w licznych komisjach, a z zasady nie odmawiał udziału w pracy, która nosiła charakter społeczny.

Cukrownictwo polskie straciło ze śmiercią ś. p. Kazimierza Dąbrowskiego jednego z wybitniejszych przedstawicieli, społeczeństwu polskiemu ubył człowiek prawy, światły i pożyteczny.

Niech Mu ziemia rodzinna, którą gorąco miłował lekką będzie!

Monsieur Kazimierz Dąbrowski, Directeur de sucreries,

né en 1869, mort en 1931. Connaisseur remarquable de l'organisation scientifique du travail des sucreries, propagateur éminent de l'introduction de la signalisation lumineuse, membre du Conseil de l'Institut de l'Industrie Sucrière Polonaise.

III

Prof. K. SMOLEŃSKI i Inż. J. ZALESKI.

Oczyszczanie soków w cukrowniach polskich. *)

W czasie kampanji 29/30 r. przystąpiliśmy nareszcie do studjów nad oczyszczaniem soków w cukrowniach naszych. Powiadamy „nareszcie", temat ten bowiem oddawna ciążył nam na sumieniu. Uważamy, że w zakresie tego tematu leżą najważniejsze prace i najważniejsze usługi, które C. L. C. okazać może polskiemu przemysłowi cukrowniczemu. Od prawidłowego oczyszczania soków w wysokiej mierze zależą: pomyślna robota na dalszych stacjach fabrycznych, wydajność cukru białego i strata cukru w melasie[1]), a więc zadania pierwszorzędnej doniosłości dla każdej cukrowni. Sprawa oczyszczania soków w ostatnich latach nabiera nowego rozpędu, głównie dzięki pogłębieniu naszej wiedzy w działach chemji i fizyki koloidów i adsorpcji, oraz dzięki wprowadzeniu niektórych nowych metod badania (np. oznaczania *pH*). O rozpędzie tym świadczą prace Berlińskiego Instytutu Cukrowniczego nad t. zw. alkalicznością naturalną soków, a także przejawienie się nowych sposobów oczyszczania soków, że wspomnimy tylko o sposobach: Komers'a i Cuker'a oraz o sposobie prof. D. Teatini'ego [2]).

Studja nasze, prowadzone wspólnie z p. inż. J. Zaleskim, przy współudziale całego personelu C. L. C., rozpoczęliśmy przez rozesłanie do cukrowni szczegółowej *ankiety*, dotyczącej urządzeń fabrycznych i sposobów roboty przy oczyszczaniu soków, w granicach: zagrzewacze soku su-

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 271.

[1]) Prof. K. Smoleński; „Jak obliczyć teoretycznie wydajność cukru i melasu z buraków", Gaz. Cukr., t. **62**, r. 1928, str. 61.

[2]) Sprawie nowych zagadnień w zakresie oczyszczania soków poświęcona jest broszura p. adm. St. Grzybowskiego: „Chemiczne oczyszczanie soku dyfuzyjnego i jego kontrola". Warszawa 1930 r.

rowego — gotowy sok rzadki przed wyparką. Na ankietę tę łaskawie udzieliło nam odpowiedzi zgórą 50 cukrowni. Nie mamy tu możności przytoczenia bogatego materjału, zawartego w odpowiedziach na tę ankietę. Uczynimy to wkrótce w postaci odczytu, poświęconego wynikom naszych dotychczasowych studjów nad oczyszczaniem soków. Zaznaczymy tu tylko, iż pomimo że wszystkie cukrownie stosują zasadniczo ten sam sposób oczyszczania soków, znaleźliśmy poważne różnice w wykonaniu tego sposobu w poszczególnych cukrowniach. Wspomnimy o niektórych z tych różnic. Podczas kiedy prawie wszystkie cukrownie stosują defekację mokrą, pozostało kilka cukrowni, stosujących defekację suchą; w jednej z nich mieliśmy możność zapoznania się bliższego z wynikami oczyszczania i doszliśmy do przekonania, że przy dobrem wykonaniu (dobre wapno, szybkie wymieszanie soku z wapnem) sposób ten daje rezultaty nie gorsze, a może nawet nieco lepsze, niż defekacja mokra. Pewna liczba cukrowni wykonywa defekację soku niezagrzanego (a więc defekację „zimną") w miernikach. Pewna liczba cukrowni dodaje do mierników ok. 0,2 — 0,3% *CaO* (dalekie echo sposobu Kowalskiego i Kozakowskiego). Olbrzymia większość cukrowni stosuje tylko dwie saturacje soku rzadkiego, ale jest też kilka, które mają III-cią saturację soku rzadkiego. Olbrzymia większość cukrowni stosuje na sok rzadki tylko saturację węglową, mamy jednak kilka cukrowni, które stosują siarkowanie soku rzadkiego, w różnem wykonaniu. Część cukrowni stosuje saturacje ciągłe, część perjodyczne. Część cukrowni (znaczna) dodaje klarówki do soku przed II-gą saturacją, inne — na dalszych stacjach. Część cukrowni dodaje do soku przed II-gą saturacją niewielką ilość wapna (0,1 — 0,3%), większość — nie czyni tego. Kilka cukrowni stosuje cedzenie soku rzadkiego przez węgiel aktywowany. Znaczne różnice znajdujemy w układzie temperatur na stacji oczyszczania, w zastosowaniu cedzideł mechanicznych, przekipiaczy soku i t. d., i t. d. Póki chodzi o cukrownie jednego typu, produkujące wyłącznie zwykły cukier biały, tak znaczne różnice w prowadzeniu stacji oczyszczania soków nie znajdują uzasadnienia. Przepracowanie (najlepiej w doświadczalni cukrowniczej) szeregu zagadnień, związanych z oczyszczaniem soków, pozwoli zapewne zaprowadzić większą jednolitość w prowadzeniu roboty na tej stacji.

Dalszym etapem pracy naszej nad oczyszczaniem soków w cukrowniach polskich było *pobranie próbek soków i wykonanie ścisłej ich analizy w C. L. C.* W terminach zgóry przez nas wyznaczonych chemik w cukrowni pobierał próbki soków według rozesłanej przez nas instrukcji i, zabezpieczywszy je od zepsucia dodaniem toluolu, bezzwłocznie wysyłał do C. L. C. Jednocześnie wykonywał według naszych wskazówek niektóre pomiary oraz wypełniał rubryki kwestjonarjusza. Nadesłane próbki obejmowały: sok zdefekowany, sok po I saturacji, gotowy sok rzadki (przed wyparką) oraz klarówkę, o ile ta dodawana była do soku rzadkiego. W czasie kampanji 29/30 r. próbki pobrane były w dwóch terminach: 1) w pierwszej połowie kampanji, między 25 października a 5 listopada, i 2) w końcu kampanji, między 10 a 20 grudnia. W czasie kampanji 30/31 r. próbki pobrane były tylko w jednym terminie, w pierwszej połowie kampanji (25.X — 5.XI).

Z obfitego materjału, zdobytego przez wykonanie analiz wskazanych próbek soku, podajemy tu tylko najważniejsze wyniki w postaci przeciętnych dla wszystkich cukrowni.

A więc przedewszystkiem w tablicy I zestawiamy dane, dotyczące otrzymywania *soku dyfuzyjnego*. Dane te obejmują wyniki analiz krajanki,

TABLICA I.

Zawartość cukru w krajance, skład soku dyfuzyjnego etc. w cukrowniach polskich.

Okres	Kampanja 1929/30 roku.						Kampanja 1930/31 r.		
	Pierwsza połowa kampanji			Koniec kampanji			Pierwsza połowa kampanji		
Rodzaj oznaczenia	Przeciętna	Maximum	Minimum	Przeciętna	Maximum	Minimum	Przeciętna	Maximum	Minimum
Cukru w krajance	**19,14**	20,70	17,45	**18,34**	19,95	17,16	**17,91**	19,67	16,22
Sok dyfuzyjny: Brix	**18,10**	20,80	14,30	**17,20**	19,20	14,70	**17,07**	19,50	12,70
Cukier	**16,36**	19,00	13,00	**15,40**	17,28	13,00	**15,42**	17,70	11,70
Spółczynnik czystości	**90,38**	92,70	86,90	**89,53**	92,1	86,6	**90,33**	92,7	87,57
Cukru w wysłodkach	**0,40**	0,59	0,27	**0,42**	0,53	0,25	**0,40**	0,62	0,26
Cukru w wodzie dyfuzyjnej	**0,16**	0,32	0,08	**0,17**	0,36	0,07	**0,17**	0,38	0,10
Odciąg soku	**113 9**	134 ,9	102,7	**113,3**	128,5	102,5	**112,4**	143,7	102,9

soku surowego i t. d., wykonanych nie przez nas, lecz przez pp. chemików fabrycznych. „Odciąg soku", podany przez pp. chemików, sprawdzony został przez nas drogą obrachunku, przyczem otrzymano naogół dostateczną zgodność danych fabrycznych z naszemi.

Dla lepszego zrozumienia danych tablicy I i następnych należy przypomnieć, że rok 1929 był rokiem wybitnie suchym (jak na klimat Polski), buraki były w tym roku wyjątkowo wysoko cukrowe, a przerób związany był z pewnemi anomaljami, o których jeszcze dalej będzie mowa. Ostatni rok 1930 cechowały susze w czerwcu i pierwszej połowie lipca, a znaczna ilość opadów w sierpniu i wrześniu, buraki dały duży plon przy nieco niższej (ale dobrej) cukrowości, przerabiały się łatwo.

Porównanie danych z pierwszej połowy i z końca kampanji 29/30 r. ilustruje nam spadek cukrowości buraka i gęstości oraz spółczynnika czystości soku dyfuzyjnego. Cukrowość spadła w przeciągu 40 — 45 dni o 0,8%, co daje spółczynnik spadku cukrowości = 0,02%; jeżeli uwzględnimy jeszcze inne czynniki, niekorzystnie oddziaływujące na przerób buraków w końcu kampanji (gorsza jakość soków) i zwiększające straty cukru, to dojdziemy do wniosku, że w czasie kampanji 1929/30 r. spółczynnik spadku wydajności cukru (przeciętny jednodniowy spadek wydajności) wyniósł: γ = ok. 0,025 — 0,030. W pracy naszej p. t. „O najkorzystniejszym czasie trwania kampanji"[1]), udowodniliśmy, jak niekorzystnie wpływa zwiększenie spółczynnika γ na koszty produkcji cukru i na zysk, osiągany przez fabrykę.

Ciekawą jest rzeczą znaczna różnica cukrowości buraka dla poszczególnych fabryk: różnica między maximum i minimum wynosi zarówno w r. 29 jak 30 — około 3 % cukru! Spółczynnik czystośc soku dyfuzyjnego waha się również w s zerokich granicach: od 87 do 92i Świadczy to o tem, że poszczególne cukrownie przerabiają materjał o bar! dzo różnej wartości i że w wielu cukrowniach dużo jeszcze można zrobić w kierunku poprawy jakości buraka[2]). Niskie spółczynniki soku dyfuzyjnego świadczyć też mogą o nieprawidłowej robocie baterji dyfuzyjnej-

Zawartość cukru w wysłodkach, jako przeciętna dla wszystkich. cukrowni, trzyma się dość równo na poziomie ok. 0,4%. Dla poszczególnych natomiast cukrowni mamy dość znaczne wahania: od 0,25% do 0,60%. Świadczy to o braku jednolitego poglądu na optymalną zawartość cukru w wysłodkach. Według poglądów piszącego te słowa, optymalna pozostałość cukru w wysłodkach jest wielkością zmienną, tworzącą bardzo złożoną funkcję od jakości i ceny buraków, ceny sprzedażnej cukru (a także melasu i suszonych wysłodków), kosztów przerobu buraka i t. d.

Przeciętny odciąg soku jest dość równy, wahając się w granicach, 112 — 114%; według poglądów piszącego te słowa jest nieco za wysoki, winien raczej wynosić 105 — 110%. Dla poszczególnych cukrowni waha się w szerokich granicach; maximum, wynoszące 130 — 140% dotyczy cukrowni, pracującej na aparatach dyfuzyjnych ciągłych systemu „Rapide".

W tablicy II podajemy dane dotyczące *defekacji i saturacji I.* Ilość wapna, dodawanego na defekacji, podana jest w procentach wapna technicznego à 90% *CaO*, w przeliczeniu na 100 cz. przerobionych buraków.

---

[1]) „Gaz. Cukr." t. **66**, r. 1930, str. 565 i 593.

[2]) W ostatnim numerze „Gaz. Cukr." p. A. Chrzanowski zwrócił uwagę cukrowników na znaczne obniżenie cukrowości i czystości soku, spowodowane w niektórych okręgach cukrowniczych w 29/30 i 30/31 r. przez zgorzel liści sercowych i suchą zgniliznę korzeni.

TABLICA II.

Skład soków po I saturacji w cukrowniach polskich.

Okres	Kampanja 1929/30 roku						Kampanja 30/31		
	Pierwsza połowa kampanji			Koniec kampanji			Pierwsza połowa kampanji		
Rodzaj oznaczenia	Przeciętna	Maximum	Minimum	Przeciętna	Maximum	Minimum	Przeciętna	Maximum	Minimum
Ilość wapna, dodanego na defekacji, % na buraki	**2,24**	(4,59)	—	**2,22**	3,42	—	**2,05**	3,04	—
Sok po I saturacji: Brix	**17,09**	21,6	13,0	**16,46**	19,8	13,2	**16,07**	19,0	13,50
Cukier	**16,00**	20,51	12,14	**15,47**	18,85	12,39	**15,11**	18,02	12,74
Spółczynnik czystości	**93,62**	95,3	91,0	**93,98**	95,50	91,0	**94,02**	96,0	91,4
pH	**10,95**	11,50	9,60	**10,95**	11,2	9,5	**10,87**	11,8	10,3
Alkaliczność	**0,069**	0,116	0,041	**0,069**	0,105	0,046	**0,070**	0,107	0,040
Alkaliczność naturalna, teoretyczna	**+0,008**	+0,024	—0,010	**—0,013**	+0,017	—0,062	**+0,014**	+0,037	—0,004
Alkaliczność naturalna, praktyczna	**0,019**	0,029	0,011	**0,014**	0,023	0,007	**0,023**	0,039	0,012
Zabarwienie na 100 Bx	**8,09**	14,54	4,66	**11,37**	19,32	6,34	**7,54**	14,11	3,60

Ilość ta obliczona została według oznaczenia ilości *CaO* w soku zdefekowanym [1]). Otrzymane przez nas wyniki naogół dobrze się zgadzały z ilością wapna, podaną przez cukrownie. Alkaliczność „naturalna", zarówno teoretyczna jak praktyczna, została przez nas oznaczona ściśle według metody Berlińskiego Instytutu Cukrowniczego. Mając pewne wątpliwości co do wartości tych oznaczeń, wykonanych dla próbek, przechowywanych przez czas pewien (3 — 6 dni) z dodatkiem toluolu, wykonaliśmy w kilkunastu cukrowniach oznaczenia alkaliczności naturalnej na sokach świeżych, otrzymaliśmy dla poszczególnych cukrowni wyniki prawie identyczne ze znalezionemi dla soków tychże cukrowni w C. L. C.

Z danych tablicy II podkreślamy przedewszystkiem, iż przez badania nasze udało się nam ustalić, iż cukrownie polskie stosowały na defekacji: w czasie kampanji 29/30 r. — przeciętnie 2,25% wapna (liczonego à 90% *CaO*), przyczem dla większości cukrowni ilość ta wahała się w granicach 2,0 — 2,5% wapna; w czasie zaś kampanji 30/31 r., kiedy buraki przerabiały się wyjątkowo łatwo i dobrze, — nawet przeciętnie 2,0% wapna, z wahaniem dla większości cukrowni od 1,8% do 2,2%. Stwierdzenie tych faktów pozwala nam, z czystem sumieniem, wymagać od przeciętnej cukrowni, ażeby ilość wapna na defekacji, póki buraki nie są zepsute, nie przekraczała 2,25%, oraz doradzać, ażeby przeciętna cukrownia dążyła zawsze do dalszego zmniejszenia ilości wapna, np. do 2% lub nawet do 1,75%. Jeżeli sok, oczyszczony 2,25% wapna, nie będzie „szedł" na błotniarkach lub zdradzi inne cechy źle oczyszczonego soku, należy szukać przyczyny złego: albo w nieprawidłowej robocie baterji dyfuzyjnej (zła jakość soku dyfuzyjnego), albo w złej jakości wapna (np. wapno silnie przepalone), albo w błędach popełnionych na stacjach defekacji i saturacji.

Na baczną uwagę zasługuje dalej w tablicy II rubryka „współczynnik czystości". Wynosi on dla cukrowni polskich przeciętnie 93,5 — 94,0. Dla poszczególnych cukrowni waha się w szerokich granicach: 91,0 — 95,0, a nawet do 96,0. Takie same mniej więcej różnice znajdziemy, jak to dalej zobaczymy, dla gotowego soku rzadkiego. Spółczynnik czystości soku oczyszczonego wpływa w znacznym stopniu na stratę cukru w melasie i na wydajność cukru białego. W jednej z prac naszych [2]) podaliśmy następujące, teoretycznie wyprowadzone, wzory do obliczenia wydajności cukru białego (W_b) i ilości melasu (m):

$$W_b = (c - s_1)\ (1 - \alpha K);$$

$$m = \frac{100\,\alpha\,(c - s_1)\ (K + 1)}{B_2}$$

Spółczynnik α zależy od czystości soku oczyszczonego (q_1):

$$\alpha = \frac{100 - q_1}{q_1},$$

i wynosi naprzykład:

dla $q_1 = 91,0$ . . . . $\alpha = 0,099$
94,5 0,058

---

[1]) Prof. K. Smoleński, „Gaz. Cukr." t. 62, 1928 r., str. 1.

[2]) Prof. K. Smoleński: „Jak obliczyć teoretycznie wydajność cukru i melasu z buraków", Gaz. Cukr., t. 62, 1928 r., str. 61.

Jeżeli przyjmiemy pozostałe zmienne, jako jednakowe, np.:

zawartość cukru w krajance: $c = 18,0\%$
straty cukru do cukrzycy I: $s_1 = 0,80\%$
czystość melasu: $q_2 = 60,0$
spółczynnik malasotwórczy: $K = 1,5$
i brix melasu: $B_2 = 85,0$

to znajdziemy:

dla $q_1 = 91,0$ czyli $\alpha = 0,099$:

$W'_b = 14,65\%$;
$m = 4,9\%$

zaś dla $q_1 = 94,5$ czyli $\alpha = 0,058$:

$W'_b = 15,70\%$;
$m = 2,9\%$

Ten prosty rachunek, teoretycznie zupełnie słuszny, przedstawiamy tu raz jeszcze bacznej uwadze techników cukrowniczych. Różnica wydajności cukru, wynosząca: 15,7 — 14,65 = ok. 1% (na buraki), daje różnicę ok. 5 złotych w kosztach produkcji worka cukru.

Cukrownie, dla których czystość soku oczyszczonego jest zbyt niska, np. niższa od przeciętnej dla polskich cukrowni (q_1 = 94,0), winny zwrócić baczną uwagę na poprawienie czystości soków. Zbyt niska czystość soku oczyszczonego zależeć może: 1) od nieprawidłowego wykonania oczyszczania soków, 2) od złej jakości soku dyfuzyjnego, uwarunkowanej bądź nieprawidłową robotą baterji dyfuzyjnej bądź gorszą jakością buraka.

Przeciętna alkaliczność soków po I saturacji wynosiła w czasie ostatnich dwóch kampanij ok. 0,07. Dla poszczególnych cukrowni mamy dość znaczne różnice, bo od 0,04 do 0,12. Przeciętne *pH* wynosi ok. 10,9 wahając się w poszczególnych cukrowniach od 9,6 do 11,8. Jak widać, cukrownie nie mają jednolicie ustalonego poglądu na optymalną alkaliczność soku po I saturacji. Według zdania naszego alkaliczność ta winna wynosić ok. 0,06 — 0,07.

Ciekawe wyniki dały oznaczenia alkaliczności naturalnych dla polskich soków saturacyjnych. Według danych Berlińskiego Instytutu alkaliczność naturalna dla normalnych soków saturacyjnych w cukrowniach niemieckich ma wynosić, podobno: 0,02 — 0,04. W cukrowniach polskich w czasie kampanij 29/30 i 30/31 r. przeciętna alkaliczność naturalna (teoretyczna) była znacznie niższa i wynosiła: w pierwszej połowie kampanji, kiedy buraki były jeszcze zdrowe: 0,008 i 0,014, zaś w końcu kampanji 29/30 r., kiedy buraki były już zmienione ewentualnie nadpsute przeciętna alkaliczność naturalna była ujemna i wynosiła: — 0,013.

Dla poszczególnych cukrowni mamy tu bardzo znaczne różnice; w pierwszej połowie kampanji w 29/30 r. od — 0,010 do + 0,024; w 30/31 r. — od + 0,004 do + 0,037. W czasie ostatniej kampanji 30/31 r. alkaliczność naturalna była wogóle wyższa, niż w 29/30 r., co dobrze się wiąże, zdaniem naszem, z ilością opadów w czasie wegetacji (o czem będziemy mówili jeszcze dalej). Należy tu mocno podkreślić, iż zarówno w czasie kampanji 29/30 r. jak 30/31 r. stwierdziliśmy, że cukrownie, których soki saturacyjne posiadają wysoką alkaliczność naturalną, mają najlepsze gotowe soki rzadkie: o najwyższej czystości (powyżej 94,0), o niskiem zabarwieniu, minimalnej zawartości soli wapniowych i t. d., a przez to

dobrą robotę i w produktowni. Dostatecznie wysoka alkaliczność naturalna jest więc wskaźnikiem dobrej jakości soków i zasługuje na to, żeby oznaczenia jej systematycznie były wykonywane. Niska alkaliczność naturalna jest, jak wiemy, skutkiem zbyt małej zawartości w soku alkaljów (jonów $K^{\cdot}$ i $Na^{\cdot}$) w stosunku do zawartości kwasów organicznych (jonów R'), nie ulegających strąceniu wapnem. Takie niekorzystne ustosunkowanie może mieć miejsce już w samym soku buraka i zależeć wtedy może: od nasion, od gleby, od sposobu uprawy buraka, od warunków klimatycznych, od chorób buraka, i t. d. Wiemy np. już oddawna, że klimat suchy daje buraki o niskiej alkaliczności naturalnej. Drugą przyczyną obniżenia alkaliczności naturalnej mogą być zmiany, jakim ulega burak przy dłuższem przechowaniu, szczególniej w niekorzystnych warunkach; wytwarza się wtedy większa ilość substancyj o charakterze kwasowym, przechodzących do soku i nie dających się strącić wapnem, np. z białka tworzą się aminokwasy; wytwarzają się też substancje, które — aczkolwiek same nie posiadają odczynu kwaśnego — lecz przy ogrzewaniu z wapnem dają substancje kwasowe, np. cukier przemieniony, tworzący kwas mlekowy. Buraki nadpsute wywołują te same zjawiska w jeszcze silniejszej formie. Obniżenie alkaliczności naturalnej może też być wywołane zjawiskami, występującemi w baterji dyfuzyjnej. Sok może tu ulegać fermentacji kwasowej, z wytworzeniem kwasów takich jak mlekowy, masłowy, octowy, które nie ulegają strąceniu wapnem. W podobnym kierunku mogą działać procesy czysto enzymatyczne. Buraki nadpsute lub niedostatecznie wymyte, brudna woda, idąca na dyfuzję — oto czynniki sprzyjające tym niepożądanym procesom. Brudna woda obniżać może alkaliczność naturalną nietylko przez to, że zawiera bakterje, wywołujące fermentację kwasową, ale także i przez to, że zawiera pewną ilość soli kwasów organicznych (np. masłowego), związanych zwykle z $Ca^{\cdot\cdot}$ lub $Mg^{\cdot\cdot}$; oczywiście jest tu mowa przedewszystkiem o wodzie, zanieczyszczonej ściekami fabrycznemi. Błędy, popełniane na dyfuzji, np. zbyt długi czas dyfundowania, zbyt daleko posunięte wysładzanie i t. d., również mogą obniżać alkaliczność naturalną. Mogą wreszcie być przyczyny, obniżenia alkaliczności naturalnej, wywołane przez błędy, popełnione przy oczyszczaniu soków, np. nadmiernie długie zetknięcie soku (w defekatorach lub saturatorach) z wapnem w wysokiej temperaturze.

Zabarwienie soków I saturacji, liczone na 100 *Bx*, wynosiło w pierwszej połowie kampanji przeciętnie 7,5 — 8,0° St. Dla poszczególnych cukrowni mamy znaczne wahania: od 4° do 14°; soki o nadmiernie wysokiem zabarwieniu posiadają przeważnie niższą czystość i niską alkaliczność naturalną, wolno się więc domyślać, że istnieje często jakaś jedna wspólna przyczyna, wywołująca te niepożądane zjawiska.

W tablicy III podajemy *skład golowych soków rzadkich*. Zaznaczyć tu trzeba, że podane są przeciętne dla wszystkich cukrowni, a więc zarówno dodających klarówki na II saturację jak i nie dodających. Powoduje to pewne zaciemnienie obrazu; uznaliśmy jednak za właściwe w niniejszem *krótkiem* przedstawieniu sprawy podać tylko ogólne przeciętne. Dla informacji dodajemy, że dodawanie klarówek powoduje następujące zmiany w składzie soku II saturacji: zwiększa gęstość (*Bx*) soku, zwiększa zabarwienie (na 100 *Bx*) i zawartość soli wapniowych; co dotyczy spółczynnika czystości, to ten w jednych cukrowniach (o niskiej czystości soku i wysokiej czystości klarówki) zostaje podwyższony, w innych — obniżony.

TABLICA III.

Skład soków rzadkich w cukrowniach polskich.

Okres	Kampanja 1929/30 roku						Kampanja 30/31		
	Pierwsza połowa kampanji			Koniec kampanji			Pierwsza połowa kampanji		
Rodzaj oznaczenia	Przeciętna	Maximum	Minimum	Przeciętna	Maximum	Minimum	Przeciętna	Maximum	Minimum
Brix	**19,29**	28,65	12,80	**18,61**	24,20	14,20	**18,60**	26,50	13,40
Cukier	**18,14**	26,72	12,09	**17,55**	22,86	13,37	**17,52**	24,31	12,73
Spółczynnik czystości	**94,03**	96,2	90,1	**94,30**	96,4	91,5	**94,20**	96,9	89,2
pH	**9,18**	9,60	8,50	**9,25**	9,60	6,1	**9,21**	10,2	6,4
Alkaliczność	**0,013**	0,031	0,00	**0,014**	0,035	<0,00	**0,013**	0,031	<0,00
Zawartość soli wapniowych, gr. *CaO*/100 cm^3	**0,017**	0,051	0,003	**0,034**	0,088	0,008	**0,013**	0,047	0,002
Zabarwienie na 100 Bx	**13,85**	50,2	6,6	**17,61**	32,9	9,1	**13,71**	49,6	6,4

Z danych tablicy III zwracamy przedewszystkiem uwagę na spółczynniki czystości soków rzadkich. Przeciętne w czasie obydwóch kampanij wynoszą ok. 94 i mało się różnią od spółczynników czystości soków po I saturacji. Rozpiętość dla poszczególnych cukrowni jest znów bardzo znaczna, od 90 do 96! Pomimo pewnego zaciemnienia obrazu przez wpływ klarówek, dodawanych w wielu cukrowniach do soku II saturacji, można stwierdzić, że naogół wysoką czystość soku rzadkiego mają te cukrownie, które miały wysoką czystość soku po I saturacji. O ujemnych skutkach, jakie pociąga za sobą zbyt niska czystość soku rzadkiego przez zmniejszenie wydajności cukru białego, a także o prawdopodobnych przyczynach, wpływających na obniżenie tej czystości, — mówiliśmy już wyżej.

Przeciętna wartość *pH* dla soków rzadkich z obydwóch kampanij wynosiła ok. 9,2 (przy alkaliczności ok. 0,013). Dla poszczególnych cukrowni mamy znów znaczne wahania: w niektórych cukrowniach *pH* dochodzi do 9,6, a nawet do 10,2, co jest już stanowczo zbyt wysokie, ale w paru cukrowniach *pH* spada też do 6,0 — 6,4; te ostatnie cukrownie miały więc soki rzadkie już wyraźnie kwaśne nietylko na fenoloftaleinę, ale nawet na lakmus; soki takie w wyparce i w warnikach niewątpliwie ulegały inwersji z wytworzeniem znaczniejszej ilości cukru przemienionego.

Przeciętna alkaliczność soków rzadkich wynosiła w czasie obydwóch kampanij 0,013 — 0,014. Mamy tu znów duże wahania dla poszczególnych cukrowni: obok nadmiernie wysokich alkaliczności (0,030 — 0,035) soki obojętne lub kwaśne na fenoloftaleinę.

Bardzo ciekawe wyniki dało oznaczanie soli wapniowych przez mianowanie roztworem mydła. W roku 1929 (bardziej suchym) mieliśmy przeciętnie 0,017 *g* CaO/100 cm^3, w r. 1930 (bardziej wilgotnym) — mniej, bo 0,013. W końcu kampanji 29/30 r. zawartość soli wapniowych znacznie wzrosła, wynosząc 0,034. Dla poszczególnych cukrowni mamy znów bardzo znaczną różnicę: zawartość CaO (w czasie pierwszej połowy kampanji) waha się od 0,002 do 0,050. Pomimo zaciemnienia ogólnego obrazu przez dodawanie klarówek, a także (w niektórych cukrowniach) przez sodowanie soków (np. przed I saturacją), naogół występuje wyraźny związek między alkalicznością naturalną i zawartością soli wapniowych: soki o dostatecznie wysokiej alkaliczności naturalnej, np. powyżej 0,020, dają najniższą zawartość CaO w soku rzadkim, wynoszącą 0,002 — 0,004, co w przeliczeniu na 100 *Bx* daje ok. 10 — 20 *mg* CaO na 100 *gr* substancji suchej; soki o niskiej alkaliczności naturalnej, a jeszcze bardziej soki z ujemną alkalicznością naturalną, dają wysoką zawartość CaO w soku rzadkim, dochodzącą np. do 0,090 (w końcu kampanji 29/30 r.) czyli ok. 400 *mg* CaO na 100 *gr* substancji suchej. Trzeba tu też wyraźnie podkreślić, że wysoka zawartość CaO odpowiada naogół sokom o niskim spółczynniku czystości, niska zaś — sokom o wysokiej czystości. Stałe oznaczanie zawartości soli wapniowych w soku rzadkim (ewentualnie w półgęstym lub gęstym) w ręku doświadczonego chemika może dać bardzo cenne wskazówki co do jakości soków i wytknąć drogę do poprawienia roboty na stacjach otrzymywania i oczyszczania soków.

Środkiem zaradczym przeciwko występowaniu zbyt niskiej alkaliczności naturalnej i w związku z nią zbyt wysokiej zawartości CaO w soku rzadkim jest, jak wiadomo, *sodowanie* soków, które daje najpewniejszy skutek, jeżeli soda dodawana jest do soku dyfuzyjnego przed defekacją [1]).

[1]) Porównaj: Prof. K. Smoleński. Oczyszczanie soków w czasie kampanji bieżącej (1929—30 r.) Gaz. Cukr., t. 65, 1929 r., str. 587, oraz Prace niniejsze IV.

W kilku cukrowniach wykonaliśmy doświadczenia z dodawaniem sody do soku dyfuzyjnego w końcu kampanji, kiedy alkaliczność naturalna była ujemna, a zawartość *CaO* w soku rzadkim — wysoka (ok. 0,030); przez dodawanie ilości sody, obliczonej w odpowiedni sposób, udało nam się otrzymać dodatnią alkaliczność naturalną i obniżyć zawartość *CaO* do 0,010. Tu jednak zauważyć musimy, że do sodowania soków uciekaćby się należało wtedy dopiero, kiedy robota na stacjach otrzymywania i oczyszczania soków poddana została rewizji, zauważone błędy zostały usunięte ewentualnie wypróbowane były pewne sposoby roboty, mające na celu obniżenie zawartości soli wapniowych, t. j. wtedy kiedy niska alkaliczność naturalna i wysoka zawartość *CaO* wynikają z nienormalnego składu soku w samym buraku.

Zabarwienie soku rzadkiego, liczone na 100 *Bx*, wynosiło, jako przeciętna dla wszystkich cukrowni (dodających i nie dodających klarówkę), w pierwszej połowie kampanji ok. 13,8° St.; w końcu kampanji 29/30 r. wzrosło do ok. 18° St. Dla poszczególnych cukrowni mamy znaczne wahania: od ok. 6,5° do 50° St. Najwyższe cyfry należą tu do cukrowni, dodających klarówkę do soku rzadkiego.

W tablicy IV podajemy dane o *czystości i zabarwieniu klarówek*, dodawanych do soku na II saturacji.

TABLICA IV.

Skład klarówek, dodawanych do soków II saturacji.

Okres	Kampanja 1929/30 roku.						Kampanja 1930/31 r.		
	Pierwsza połowa kampanji			Koniec kampanji			Pierwsza połowa kampanji		
Rodzaj oznaczenia	Przeciętna	Maximum	Minimum	Przeciętna	Maximum	Minimum	Przeciętna	Maximum	Minimum
Spółczynnik czystości	**93,09**	96,2	85,2	**94,33**	98,7	87,1	**93,51**	97,50	84,3
Zabarwienie na 100 Bx	**52,57**	128,1	18,1	**70,10**	178,5	23,3	**44,3**	113,1	13,8

Z tablicy IV widzimy, że przeciętny spółczynnik czystości klarówek wynosi ok. 93 — 94. Wahania dla poszczególnych cukrowni są bardzo znaczne: obok klarówek o bardzo wysokiej czystości — 97 — 98, otrzymanych oczywiście z energicznie afinowanych mączek żółtych, mamy też klarówki o czystości 85 — 87, pochodzące widocznie z niedających się należycie odwirować mączek ostatniego rzutu, inaczej mówiąc— ze źle zgotowanych warów ostatniej cukrzycy.

Zabarwienie klarówek, liczone na 100 *Bx*, wynosiło przeciętnie w pierwszej połowie kampanji ok. 45 — 50° St. Ponieważ soki po I saturacji posiadają przeciętnie zabarwienie ok. 8° St. na 100 *Bx*, więc klarówki mają zabarwienie ośmiokrotnie wyższe. Przez odpowiednie afinowanie mączek żółtych możemy bardzo znacznie obniżyć zabarwienie klarówek, np. do 15 — 20° St., a przez to obniżyć zabarwienie cukrzycy I i otrzymywanego z niej cukru białego. Rozpiętość zabarwienia klarówek dla poszczególnych cukrowni była bardzo znaczna: obok minimalnych zabarwień ok. 15 — 20° St., odpowiadających klarówkom z mączek afinowanych o bardzo wysokiej czystości, mamy zabarwienia maximalne, dochodzące do 130° i wyżej, odpowiadające klarówkom o niskiej czystości, przygotowanym ze źle odwirowanych mączek ostatniego rzutu.

W przedstawionym tu skrócie naszych badań pominęliśmy cały szereg bardzo ciekawych wniosków, nasuwających się przy porównaniu między sobą poszczególnych cukrowni lub poszczególnych okręgów cukrowniczych. Do spraw tych powrócimy w przyszłości.

Na zasadzie wykonanej dotychczas części badań ośmielamy się wypośrodkować *„normy"*, którym winna odpowiadać przeciętnie dobra robota.

Uważamy za „normalne":

Zawartość cukru w krajance nie mniej	niż 17,5%;
Spółczynnik czystości soku dyfuzyjnego . .	nie < 90,0;
Odciąg soku	nie > 110%;
Ilość wapna (90%) na defekacji	nie > 2,25% na buraki;
Spółczynnik czystości soku po I saturacji .	nie < 93,5;
Alkaliczność naturalną teoretyczną	nie < + 0,015;
Zabarwienie soku I saturacji	nie > 8° St. na 100 Bx;
Spółczynik czystości soku rzadkiego . . .	nie < 94,0;
Zawartość soli wapniowych.	nie > 0,010 gr *CaO*/100*cm*³;
Zabarwienie (bez dodania klarówki) . . .	nie > 10° St;
Zabarwienie (z klarówką)	nie > 20° St;
Spółczynnik czystości klarówki	nie < 93,5;
Zabarwienie klarówki	nie > 50° na 100 Bx (dla klarówek z mączek nie afin.)

Normy te są, zdaniem naszem, łatwe do osiągnięcia dla większości cukrowni; dość znaczna liczba cukrowni może nawet normy te z łatwością przewyższyć. Te cukrownie, które przez czas dłuższy nie mogą norm tych osiągnąć, winny zwrócić baczną uwagę na jakość buraków i wykonanie roboty na stacjach otrzymywania i oczyszczania soków i wytrwale dążyć do osiągnięcia lepszych wyników.

Jeszcze przed laty 25 w pracy naszej „O niecukrach buraka w latach suchych i wilgotnych"[1]), a później w odczytach „O niecukrach buraka"[2]), zwróciliśmy uwagę na głęboki wpływ, jaki wywiera mniejsza lub większa

---

[1]) Prof. K. Smoleński. Niecukry buraka w latach suszy. Gaz. Cukr. t. 54, r. 1922 str. 61 i 85 tłumaczone z rosyjskiego wg Wiestnik Sacharnoj promyszlennosti, t. 7, r. 1906, str. 965.

[2]) Prof. K. Smoleński. O niecukrach buraka. Odczyty, wygłoszone na akademickich kursach cukrowniczych w Warszawie, w maju 1912 r. Gaz. Cukr. t. 39, 1912—13, str. 388. Zapiski, t. 43, r. 1913, str. 97.

ilość opadów atmosferycznych na skład niecukrów, zawartych w soku buraczanym, a przez to i na charakter otrzymanych soków i produktów. Doszliśmy wtedy do wniosku, że nadmierna susza: obniża czystość soku buraczanego, a więc i soku dyfuzyjnego, zwiększa ilość azotu szkodliwego i powoduje niższy stosunek alkaljów do kwasów organicznych, nie strącanych wapnem, a przez to większą zawartość soli wapniowych w soku oczyszczonym i skłonność do zaniku alkaliczności. Niższy stosunek alkaljów do kwasów organicznych, których nie strąca wapno, oznacza, według dzisiejszej naszej nomenklatury, niską alkaliczność naturalną soków. Znalazłszy dla soków z kampanji 29/30 r. alkaliczność naturalną znacznie niższą od wskazanej przez Berliński Instytut Cukrowniczy, oraz zawartość soli wapniowych wyższą od znajdowanej w latach poprzednich, wyraziliśmy przypuszczenie, że zjawiska te mogły być wywołane przez niedostateczną ilość opadów. Ażeby się przekonać o słuszności naszego przypuszczenia zebraliśmy, wspólnie z p. J. Zaleskim, odpowiednie dane dla głównych okręgów cukrowniczych z okresu lat 1926 — 1929.

Znaleźliśmy, że suma opadów rocznych dla całości okręgów cukrowniczych przedstawia się następująco:

Rok:	1926	1927	1928	1929	Przeciętna
Suma opadów:	607,7	561,0	500,6	479,4	537,1 *mm*.

A więc rzeczywiście rok 1929 był, jak na klimat Polski, wyjątkowo suchym.

Co dotyczy porównania sumy opadów dla poszczególnych okręgów, to ujawniła się tu pewna ogólna zasada, według której suma opadów wzrasta na ziemiach polskich w kierunku od północy ku południowi, t. j. w kierunku podwyższenia terenu nad poziomem morza; w słabszym stopniu ujawnia się też wzrost opadów w kierunku ze wschodu na zachód (od Rosji ku Niemcom).

Najbardziej suchemi okazują się okręgi:

Pomorski z sumą opadów	— 529,0 *mm*
Poznański ,, ,,	— 523,0 ,,
Kutnowski ,, ,,	— 496,0 ,,

Najbardziej wilgotnemi:

Wschodnio-Małopolski	— 639,8 *mm*
Cieszyńsko-Śląski	— 781,0 ,,

STRESZCZENIE.

C. L. C. w latach 1929/30 i 1930/31 przeprowadzało ankietę, dotyczącą sposobów oczyszczania soków i urządzeń fabrycznych, do tego celu w cukrowniach polskich stosowanych oraz wykonało analizy soków I saturacji, soków rzadkich i klarówek, nadesłanych przez cukrownie. Główne dane i wyniki analiz zebrane są w Tablicach: I (zawartość cukru w krajance, skład soku dyfuzyjnego etc.), II (skład soków po I saturacji), III (skład soków rzadkich) i IV (skład klarówek). Zwraca uwagę wykrycie znacznej różnicy między poszczególnemi cukrowniami: w zawartości cukru w krajance (w 29/30 r. od 17,4 do 20,7%), w czystości soku dyfuzyjnego (od 86,9 do 92,70), w czystości soku rzadkiego (od 90,1 do 96,2), w zabarwieniu tego soku, w zawartości w nim soli wapniowych, w czystości i zabarwieniu klarówek (od 18,1° do 128,1°St.) etc. Soki po I saturacji wykazały

pH przeciętnie ok. 11,0, soki rzadkie — ok. 9,2. Na zasadzie tych badań podano „normy", którym winny czynić zadość soki prawidłowo oczyszczone.

W końcu pracy przytoczono zebrane przez C. L. C. dane o ilości opadów atmosferycznych w poszczególnych okręgach cukrowniczych w latach 1926 — 1929. Ogólna suma opadów wyniosła:

Rok: 1926 — 27 — 28 — 29 Przeciętnie
607,7 — 561,0 — 500,6 — 479,4 — 537,1 mm.

Najbardziej suchemi są okręgi:

Pomorski z sumą opadów	529,0 *mm*
Poznański ,, ,, ...	523,0 ,,
Kutnowski ,, ,, ...	496,0 ,,

Najbardziej wilgotnemi:

Wschodnio-Małopolski z sumą opadów	639,8 *mm*
Cieszyńsko-Śląski ,, ,,	781,0 ,,

Professeur K. SMOLEŃSKI et Ingénieur J. ZALESKI.

L'épuration des jus dans les sucreries polonaises.

Résumé.

En 1929/30 et en 1930/31 le Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise passa une enquête sur les procédés d'épuration des jus et sur les installations relatives à l'épuration, appliqués dans les sucreries polonaises. Le Laboratoire Central analysa nombre d'échantillons de jus de I-re carbonatation, de jus entrant à l'évaporation et de refontes, prélevés par les sucreries. Les données principales et les résultats des analyses sont recueillis dans les Tables suivantes: I (richesse saccharine des cossettes, composition des jus verts etc.), II (composition des jus de I-re carbonatation), III (composition des jus entrant à l'évaporation) et IV (composition des refontes). Pour les différentes sucreries on remarque une différence considérable dans les analyses suivantes: richesse saccharine des cosselles (en 1929/30 de 17,4 à 20,7%), pureté des jus verts (de 86,9 à 92,7), pureté des jus entrant à l'évaporation (de 90,1 à 96,2), leur coloration et leur teneur en sels de chaux, pureté et coloration des refontes (de 18,1° à 128,1° St.), etc. Le pH des jus de I-re carbonatation était près de 11,0 le pH des jus entrant à l'évaporation — près de 9,2. En s'appuyant sur les résultats de ces analyses, on établit des „normes", auxquelles devraient correspondre les jus normalement épurés. A la fin du travail on pérsente les données, recueillies, par le Laboratoire Central, sur la quantité des précipitations atmosphériques en 1926/29 pour les différentes régions sucrières. Le total des précipitations atmosphériques était:

Année: 1926 — 27 — 28 — 29 — en moyenne
607,7 561,0 — 500,6 — 479,4 — 537,1 mm.

Les régions les plus sèches sont:

La Poméranie, total des précipitations atm. . .	*529,0 mm*
La Posnanie, ,, ,, ,, ,, . .	*523,0 ,,*
La région de Kutno, total des précipitations alm.	*496,0 ,,*

Les régions les plus abondantes en précipitations atmosphériques sont:

La Petite-Pologne orientale, total des précipitations alm.	*639,8 mm*
La Silésie de Cieszyn ,, ,, ,, ,,	*781,0 ,,*

IV.

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Oczyszczanie soków w czasie kampanji 1929/30 r.*)

Przed niedawnym czasem Centralne Laboratorjum Cukrownicze wykonało szczegółowe analizy kilkudziesięciu próbek soków saturacyjnych, nadesłanych przez cukrownie. Analizy te dały obfity materjał, dotyczący t. zw. alkaliczności naturalnej, zarówno „teoretycznej", jak „praktycznej" (według metody Spenglera i Brendela), zawartości soli wapniowych, stężenia jonów wodorowych, zabarwienia i t. p. Główne wyniki tych analiz zostały przez nas w krótkości zakomunikowane na posiedzeniu Związku Kierowników Cukrowni Rzeczypospolitej Polskiej w dniu 18 listopada 1929 r. Odkładając na czas pokampanijny obszerniejsze omówienie tych wyników oraz ankiety, dotyczącej oczyszczania soków, poczytuję sobie za obowiązek już w niniejszym krótkim artykule zwrócić uwagę cukrowników na pewien nienormalny objaw w przerobie buraków, który w czasie kampanji bieżącej ujawnia się w znacznej liczbie cukrowni.

Zawartość soli wapniowych w soku oczyszczonym, mierzona zwykle w soku półgęstym lub gęstym, zamiast normalnych 20 — 40 *mg CaO* na 100 *Bx*'a, wynosi w roku bieżącym dla dość znacznej liczby cukrowni, szczególniej wielkopolskich, 50 — 100 *mg*, a w niektórych cukrowniach do 150 *mg*, a nawet do 200 *mg CaO* na 100 *Bx*'a. Tak znaczna zawartość soli wapniowych w soku oczyszczonym pociągnąć może za sobą dwa niepożądane zjawiska przerobowe: 1) zbyt szybkie zarastanie solami wapniowemi powierzchni ogrzewalnej aparatów wyparnych i 2) znaczny spadek alkaliczności soków w wyparce i dalej w warnikach, dochodzący aż do zaniku alkaliczności fenoloftaleinowej.

Znany jest oddawna sposób zmniejszenia zawartości soli wapniowych w soku przez dodawanie do soku sody, czyli t. zw. „sodowanie" soku. W myśl reakcji:

$$Ca\,X_2 + Na_2CO_3 = Ca\,CO_3 + 2\,NaX,$$

jony $Ca^{\cdot\cdot}$ strącone zostają w postaci węglanu wapnia i zastąpione w solach przez jony $Na^{\cdot}$. Jednakże sposób wykonania sodowania w wielu cukrowniach naszych jest nieracjonalny: np. sodowaniu poddaje się dopiero soki półgęste lub gęste, przyczem ilość dodawanej sody nie stoi

*) Gaz. Cukr., **65**, 1929 r., str. 587.

w związku z ilością soli wapniowych — tak, iż niekiedy soduje się soki nawet takie, które sodowania wcale nie wymagają, kiedy indziej zaś dodaje się mikroskopijne ilości sody, które nie mogą usunąć soli wapniowych.

Przypominamy więc cukrownikom naszym, iż sodowanie soków powinno być uzależniane od mniejszej lub większej zawartości w nich soli wapniowych, ilość zaś sody — obliczana według ilości tych soli. Doradzamy przeto:

1) Aby w czasie kampanji bieżącej cukrownie stale oznaczały (przez mianowanie mydłem) zawartość soli wapniowych w soku półgęstym lub gęstym, przed siarkowaniem, przynajmniej raz na 8-godzinną zmianę

2) W razie, jeżeli zawartość soli wapniowych przewyższy 50 *mg* na 100 *Bx'a*, poddawać soki sodowaniu.

3) Jeżeli natomiast zawartość soli wapniowych wynosi poniżej 50 *mg* a tem bardziej — poniżej np. 30 *mg*, — nie stosować sodowania, które w tym przypadku, nie przynosząc prawie żadnej korzyści, byłoby szkodliwe przez wprowadzenie do soku silnego melasotworu, jakim jest węglan sodu.

4) Sodowanie stosować do soku przed saturacją drugą, a więc albo do kotłów defekacyjnych, albo do mierników, lub do kotłów I saturacji; nabardziej racjonalnem wydaje się nam dodawanie sody do kotłów defekacji I-szej.

5) Ilość sody, jaka ma być dodana, obliczać w sposób następujący.

Jeżeli w soku półgęstym lub gęstym przed siarkowaniem wykryto przez mianowanie mydłem np. 100 *mg CaO* na 100 *Bx*'a, a chcemy obniżyć zawartość *CaO* do 50 *mg*, a więc — usunąć 50 *mg CaO* na 100 *Bx*'a, to należy użyć sody bezwodnej (inaczej zwanej amonjakalną, solvayowską, lub kalcynowaną) dwa razy tyle, t. zn. w danym przypadku $50 \times 2 = 100$ *mg* Na_2CO_3 na 100 *g* substancji suchej.

Ponieważ sok rzadki (bez dodania klarówki) zawiera w roku bieżącym około 17% substanci suchej, więc na 100 *g* soku rzadkiego należy w tym przypadku dodać

$$\frac{100 \times 17}{100} = 17$$

mg Na_2CO_3, a na 100 cm^3 soku rzadkiego

$$17 \times d = 17 \times 1{,}07 = 18{,}2$$

mg Na_2CO_3, czyli na 1 *hl* soku rzadkiego — 18,2 *g* Na_2CO_3.

Licząc soku rzadkiego (bez klarówki) 120 *hl* na 100 *kg* przerobionych buraków, a soku dyfuzyjnego — 110 *hl*, znajdziemy, że na 1 *hl* soku dyfuzyjnego użyć należy

$$\frac{18{,}2 \times 120}{110} = 19{,}7$$

g Na_2CO_3. Jeżeli na miernik odciągamy *V hl* soku, a do kotła defekacyjnego wprowadzamy np. 2 mierniki soku, to na kocioł defekacyjny dodać należy $2 \times 19{,}7 \times V$ *g*. Jeśli np. $V = 40$ *hl*, to na kocioł defekacyjny należy dodać $2 \times 19{,}7 \times 40 = 1576$ *g* Na_2CO_3.

W formie gotowej recepty możemy doradzać:

przy zawartości *mg CaO* na 100 *Bx'a*	dodawać *g* Na_2CO_3 na 1 *hl* soku dyfuz.
75	10
100	20
125	30
150	40

Sposób oznaczania *CaO* w soku (gęstym) przez mianowanie roztworem mydła podany jest w II wydaniu (1926 r.) naszych *„Przepisów do kontroli fabrykacji w cukrowniach i rafinerjach"* na str. 30. Bardziej szczegółowe wskazówki i ulepszoną metodę oznaczania *CaO* w sokach i produktach cukrowniczych, opracowaną przez p. p. Spenglera i Brendela z uwzględnieniem potrzebnych poprawek, znajdą czytelnicy w referacie z pracy autorów w *Gaz. Cukr.*, t. **63** (1928, II), str. 401 — 403. Metody oznaczania *CaO* opisuje w świeżo wydanem dziełku p. t. *„Chemiczne oczyszczanie soku dyfuzyjnego i jego kontrola"* na str. 29 — 35 — p. St. Grzybowski.

Większa w roku bieżącym, niż to normalnie bywa, zawartość soli wapniowych w sokach oczyszczonych znajduje się w związku ze stwierdzoną przez nas w C. L. C. zbyt niską alkalicznością naturalną soków, co znowuż tłumaczy się, prawdopodobnie, mniejszą, niż to u nas normalnie bywa, ilością opadów w czasie wegetacji buraka. Mamy więc w roku bieżącym materjał buraczany o własnościach zbliżonych do buraków, z jakiemi mieliśmy do czynienia w cukrowniach ukraińskich. Soki, otrzymane z takich buraków, oprócz większej zawartości soli wapniowych i znaczniejszego spadku alkaliczności w wyparce, odznaczały się znaczną zdolnością do krystalizacji i łatwością otrzymania melasu o niskiej czystości, np. 58 — 59. Sądzimy, że w roku bieżącym w cukrowniach naszych przerabiających buraki, które otrzymały zbyt małą ilość opadów, możemy otrzymywać melasy o niższej czystości, a przez to — zmniejszyć straty fabrykacyjne.

STRESZCZENIE.

W czasie kampanji 29/30 r. soki gęste w cukrowniach polskich wykazywały wyższą, niż to normalnie bywa, zawartość soli wapniowych, wynoszącą w wielu cukrowniach 50 — 100 *mg CaO* na 100 *Bx*, a w niektórych cukrowniach dochodzącą do 200 *mg*. Jednocześnie w sokach tych wykryto bardzo niską, albo nawet ujemną alkaliczność naturalną. Autor doradza sodowanie takich soków, najlepiej przez dodawanie sody do defekatorów soku surowego, i podaje tabliczkę, wskazującą ilość sody, którą trzeba dodać na 1 *hl* soku surowego, w zależności od zawartości soli wapniowych w soku gęstym.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

L'épuration des jus pendant la campagne de 1929—30.

Résumé.

Les jus denses de la campagne 1929/30 montrèrent dans les sucreries polonaises une teneur en sels de chaux plus forte, que la normale. Dans nombre de sucreries la teneur en sels de chaux était de 50 — 100 mg CaO pour 100 Bx et dans plusieurs sucreries — même jusqu' à 200 mg. On trouva en même temps que l' alcalinité naturelle de ces jus était très basse ou même négative. L'auteur conseille d'introduire de la soude dans de pareils jus, le mieux c'est de le faire dans les défécateurs du jus brut. L'auteur pérsente ensuite une table, donnant les quantités de soude qu'il faut introduire par 1 hl de jus brut en dépendance de la teneur en sels de chaux du jus dense.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze, dnia 22 listopada 1929 r.

V.

Prof. K. SMOLEŃSKI.

O przerobie buraków sposobem Komers'a i Cuker'a.*)

(Skrót referatu).

Referent podzielił się z uczestnikami posiedzenia wrażeniami ze zwiedzenia dwóch fabryczek, pracujących według sposobu K. i C. Są to cukrownie:

1) Tavikovice, czynna od r. 1923, przerabiająca na dobę ok. 300—350 *q* buraków na cukier; wytwarza wyłącznie cukier surowy; kampanja trwa ok. 20 dni; w tej cukrowni został po raz pierwszy wypróbowany nowy sposób.

2) Krumsino, pracująca od r. 1928/29; nominalny przerób wynosi 700 *q* buraków, faktyczny natomiast nie przekracza 250 — 300 *q;* wytwarzany jest głównie cukier surowy, częściowo — biały. Fabrykacja w Krumsinie, idzie dość ciężko; przyczyn tego należy szukać, między innemi, w niedostatecznem przepracowaniu nowego sposobu pod względem technologicznym, w braku personelu technicznego i należytej kontroli chemicznej i technicznej. Soki i produkty w dniu zwiedzania fabryki miały nienormalny wygląd i smak oraz względnie niską czystość.

Nowy sposób przerobu buraków posiada cały szereg odrębnych cech w porównaniu ze zwykłym. Do najważniejszych należą następujące:

1) Przy otrzymywaniu soku dyfuzyjnego — zastosowanie ciągłej baterji, wzorowanej na t. zw. „dyfuzji prasowej" Hyroš'a i Rak'a.

Baterja taka posiada szereg znanych zalet, z których za najważniejsze uznać należy: brak wód ściekowych (dyfuzyjnej i prasowej), a przez to brak straty cukru i substancji suchej; użycie małej ilości wody (ok. 60%); krótki czas dyfundowania (ok. 15'); otrzymywanie bezpośrednio z baterji silnie wyżętych wysłodków i możność pozostawiania w nich mniejszej lub większej zawartości cukru. Obok tego baterja taka posiada znane cechy ujemne.

Sposób otrzymywania soku w baterji różni się od stosowanego zwykle: a) przez umyślne wystawianie krajanki i soku na zetknięcie z powietrzem („utlenianie soku"); według opinji p. Cuker'a ma to sprzyjać otrzymy-

---

*) Gaz. Cukr., **66**, 1930 r., str. 350.

waniu soku surowego i oczyszczonego o wyższej czystości i lepszej jakości; referentowi wydaje się, że owo „wietrzenie" nie przynosi istotnej korzyści; b) doprowadzaniem do baterji dyfuzyjnej odcieku od cukrzycy I-ej, przez co umożliwiona ma być robota bez niższych rzutów i bez melasu; doprowadzony odciek ulega, podobno, w baterji oczyszczeniu (przejście znacznej części niecukrów do wysłodków) tak, iż czystość soku surowego nietylko nie spada, ale nawet poprawia się; referent wyniósł wrażenie, iż owo „oczyszczanie" odcieku, dla braku należytej kontroli, nie jest dostatecznie udowodnione.

2) Oczyszczanie soku różni się wybitnie od powszechnie stosowanego zastosowaniem małej ilości wapna po uprzedniem usunięciu koloidów. Po pierwszej defekacji (0,2 — 0,3% *CaO*) następuje oddzielenie błota na supercentrofugach Sharpless'a, poczem następuje II defekacja, znów małą ilością wapna (0,2 — 0,3%), cedzenie w błotniarkach i cedziłach mechanicznych. Sam pomysł takiego wykonania oczyszczania soku należy uznać za trafny; pozwala on otrzymać w pierwszem błocie część cennych niecukrów (białko) w postaci przydatnej na paszę, zmniejszyć bardzo znacznie ilość wapna i gazu (mały piec wapienny lub robota bez pieca), zmniejszyć liczbę błotniarek (ale zamiast nich dochodzą drogie supercentrofugi), płócien etc. Zachodzi jednak, według wrażeń referenta, obawa, że otrzymywane soki posiadać mogą gorszą jakość.

3) Cukrownia może pracować bez niższych rzutów i melasu przez zawracanie odcieku od cukrzycy I do baterji dyfuzyjnej; wobec braku należytej kontroli, fakt roboty bez melasu bez znacznego pogorszenia jakości produktów nie może być jeszcze uważany za należycie udowodniony.

W Centralnem Laboratorjum Cukrowniczem wykonane zostały analizy próbek różnych produktów, pobranych przez referenta w czasie pobytu w Krumsinie. Próbki cukru surowego i białego wykazały, że są to produkty dobre, jednakże cukier surowy posiada kwaśny odczyn i wysoką zawartość soli wapniowych, a cukier biały — nienormalny (z naszego punktu widzenia) wygląd. Analiza wysłodków wykazała większą, niż to bywa zwykle, zawartość białka (7,6% w subst. such.) i znaczną zawartość cukru (17,1%). Analiza błota z wirówek Sharpless'a, wykazała, iż zawiera ono, obok znacznej ilości cukru (26% w substancji suchej), około 11,0% białka i 28,0% popiołu, w którym obok 41,0% *CaO* (na 100 cz. popiołu tlenkowego) wykryto znaczną zawartość P_2O_5 (4,6%). Analiza soku gęstego wykazała, iż był to (może wyjątkowo w dniu pobrania próby?) produkt nienormalny o niskiej czystości (88,6), ciemnem zabarwieniu (54,3° St na 100 *Bx*), kwaśnym odczynie ($pH = 6{,}4$), znacznej zawartości soli wapniowych (0,94% *CaO* na 100 *Bx*) i cukru przemienionego (0,91% na 100 *Bx*).

Wynalazcy a razem z nimi prof. Kapecky (Brno Morawskie) dopatrują się w nowym sposobie wybitnych zalet z punktu widzenia rolnictwa. Póki mówią o znacznem zmniejszeniu strat cukru i niecukrów w baterji dyfuzyjnej, o uzyskaniu w wysłodkach większej ilości substancyj odżywczych, o uzyskaniu w I błocie części odżywczych niecukrów — trzeba im przyznać rację. Natomiast kiedy twierdzą, że nowy sposób pozwoli powstać i wytrzymać konkurencję z dużemi cukrowniami małym cukrowniom („rolniczym") są, zdaniem referenta, w błędzie.

W konkluzji referent wypowiada zdanie, że ogólna tendencja nowego sposobu, pod względem technicznym i gospodarczym, może być uznana

za słuszną i zasługującą na uwagę cukrowników. Wartości niektórych poszczególnych metod wykonania, na zasadzie posiadanego materjału, ocenić dziś jeszcze nie można. Całość sposobu znajduje się jeszcze w *stadjum*ʼ *prób*, utrudnionych przez to, że próbom tym nie towarzyszy należyta i bezstronna kontrola chemiczna i techniczna.

STRESZCZENIE

Autor podaje skrót referatu, wygłoszonego przezeń na posiedzeniu Związku Kierowników Cukrowni, na temat sposobu Komers'a i Cuker'a. Autor zwiedził cukrownie czecho-słowackie, pracujące tym sposobem, i pobrał próbki soków i produktów, które były zanalizowane w C. L. C. Pomimo pewnych teoretycznych zalet, autor nie rokuje sposobowi K. i C. większego praktycznego powodzenia.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

La fabrication du sucre de betteraves par le procédé Komers et Cuker.

Résumé.

L'auteur pérsente un compte-rendu de sa Communication faite à l'assemblée de l'Association des Directeurs de Sucrerie au sujet du procédé Komers et Cuker. L'auteur visita les sucreries tchéchoslovaques travaillant par ce procédé et préleva des échantillons des jus et des produits, qui furent ensuite analysés au Laboratoire Central. Malgré que le procédé Komers et Cuker possède certaines qualités théorétiques, l'auteur ne lui prédit pas de succés pratique plus général.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze, kwiecień 1930.

VI.

O nowym sposobie oczyszczania soków metodą prof. Dario Teatini'ego.*)

Opinja nasza o sposobie P. Teatini'ego może być oparta narazie li tylko na sprawozdaniu z odczytu, wygłoszonego przez P. Teatini'ego w Belgijskiem Towarzystwie Techników i Chemików Cukrowniczych w maju 1930 r. Sprawozdanie to ukazało się w „Sucrerie Belge" w czerwcu tegoż roku; a w sierpniowym numerze „Die Deutsche Zuckerindustrie" znajduje się krótki referat ze wspomnianego sprawozdania.

Głównym celem, który P. Teatini starał się osiągnąć przez wprowadzenie nowego sposobu oczyszczania soków, jest dążność do prawie całkowitego usunięcia z soków substancyj o charakterze *koloidalnym* z zastosowaniem do tego celu odczynników prostych i łatwych w użyciu, takich jak wapno, zwykły gaz saturacyjny (CO_2), bezwodnik siarkawy (SO_2), stosowane oddawna w cukrownictwie. Możliwie całkowite usunięcie koloidów, według rozumowań teoretycznych, częściowo potwierdzonych już przez dawniejsze badania, winno znacznie ułatwić pracę na stacjach: odparowania soku, gotowania i wirowania cukrzyc, zmniejszyć zabarwienie produktów i w ostatecznym rezultacie dawać piękniejszy cukier biały, podatniejszy do rafinowania.

Pomijając teoretyczne rozumowania P. Teatini'ego, które stanowią około $^3/_4$ jego odczytu, a które są naogół słuszne i dobrze wyłożone, podajemy w streszczeniu faktyczny sposób wykonania oczyszczania. Zwykły sok dyfuzyjny, uprzednio zagrzany, zostaje przez nawapnienie doprowadzony do alkaliczności, odpowiadającej pH = ok. 11,0, czyli ok. 0,10—0,12 zwykłej alkaliczności, t. j. do takiej alkaliczności, jaką przy zwykłym sposobie oczyszczania posiada sok I saturacji na jakiś czas przed ukończeniem procesu saturacji. Potrzebna ilość wapna zostaje dodana nie

*) Gaz. Cukr., **67**, 1930 r., str. 376.

w postaci mleka wapiennego, lecz w postaci odpowiedniej ilości soku, zdefekowanego większą ilością wapna, pobranego z defekacji głównej przed właściwą pierwszą saturacją. Sok o wskazanej alkaliczności zostaje poddany siarkowaniu. Przy wskazanym *pH* zachodzi, według doświadczeń P. Teatini'ego, koagulacja koloidów z jak największą szybkością i z najwyższym stopniem odwodnienia, co jest ważne ze względu na łatwość odcedzania soku od błota. Strącanie koloidów zachodzi, według P. Teatini'ego, lepiej, jeżeli do siarkowania użyć ciekły SO_2 zamiast gazowego; do odmierzania ciekłego SO_2 skonstruowany został specjalny „sulfitometr". Ilość potrzebnego SO_2 wynosić ma około 100 *gr* na 1 tonnę przerobionych buraków, czyli około 0,01 % na buraki.

Po ukończeniu tej wstępnej, a bardzo ważnej operacji strącenia koloidów, nie odcedzając wytworzonego osadu, dodaje P. Teatini około 0,4 do 0,8% CaO (defekacja główna) i poddaje sok saturacji I-ej, doprowadzając alkaliczność do nieco niższego poziomu, aniżeli to na zwykłej saturacji I-ej czynić zwykliśmy, naprzykład aż do alkaliczności 0,04, bacząc tylko, ażeby sok nie uległ szkodliwemu przesaturowaniu, którego oznaką jest poczynające się ciemnienie soku. Poczem sok ulega odcedzeniu na błotniarkach.

Dalsze oczyszczenie soku nie różni się już niczem od zwykle przyjętego i polega na defekacji dodatkowej nieznaczną ilością wapna (ok. 0,2%) i odsaturowaniu soku do należytej alkaliczności ostatecznej. Dalszy przerób soku rzadkiego prowadzony jest w zwykły sposób.

Opisany sposób był wypróbowany przez P. Teatini'ego, który jest Dyrektorem generalnym dwóch cukrowni i rafineryj Du Grand-Pont (Soc. An. Hougaerde) w Belgji, w przeciągu dwóch kampanji, przyczem jedna z podległych mu cukrowni pracowała według zwykłego sposobu oczyszczania soków, druga zaś według nowego. Korzyści, wynikające z zastosowania nowego sposobu w porównaniu ze zwykłym są, według P. Teatini'ego, następujące:

1. Znaczna oszczędność na użytem wapnie, którego ilość wynosić ma około połowy ilości powszechnie stosowanej, a więc około 1 do 1,25%.

2. Zmniejszenie powierzchni filtracyjnej błotniarek o ok. 45%, a więc znaczne zmniejszenie ilości tkanin, ilości otrzymywanych wysłodów i t. d.

Możność znacznego zmniejszenia powierzchni cedzącej błotniarek, pomimo użycia małej ilości wapna, czyli otrzymanie błota, przez które sok może być cedzony ze znaczną szybkością, jest właśnie wynikiem dobrego strącenia koloidów przez wstępną defeko-saturację (SO_2), która jest główną cechą charakterystyczną nowego sposobu.

3. Sok rzadki, otrzymany według metody P. Teatini'ego, nie zawiera, podobno, prawie zupełnie koloidów, co P. Taetini potwierdza przez ultra-mikrofotografje soku zwykłego i soku, oczyszczonego jego metodą.

4. Sok taki ulega w wyparce znacznie mniejszemu pociemnieniu, a powierzchnia ogrzewalna wyparki — mniejszemu zarastaniu osadami.

5. Przy gotowaniu cukrzyc, zarówno I-ej jak II-ej, krystalizacja zostaje ułatwiona i przyśpieszona tak, iż wyczerpanie produktów następuje z łatwością. Krystalizacja w ruchu cukrzycy II-ej wymaga znacznie krótszego czasu.

6. Wirowanie cukrzyc zachodzi z całą łatwością tak, iż sprawność wirówek wzrasta o około 50%.

Pamiętając o tem, iż sprawozdanie o wynikach pracy według nowego sposobu jest (tymczasem) przedstawione tylko przez samego wynalazcę, a więc, prawdopodobnie, w nieco optymistycznem oświetleniu, można jednak już powiedzieć, że sposób ten zasługuje na baczną uwagę i zainteresowanie naszych sfer cukrowniczych. Możność pracowania z ilością wapna około 1,0 — 1,25% wydaje się zupełnie wiarogodną, zaś otrzymanie soków lepszych od zwykłych, których dalszy przerób jest o wiele łatwiejszy — prawdopodobnem. Gdyby zaś, po bliższem zapoznaniu się z nową metodą i bezstronnem jej sprawdzeniu, wszystkie korzyści nowego sposobu, wskazane przez P. Teatini'ego, okazały się realnemi — sposób ten byłby znacznym postępem techniki cukrowniczej.

K. S.

STRESZCZENIE.

Podany jest krótki wyciąg z pracy, ogłoszonej drukiem przez prof. D. Teatini'ego w „Sucrerie Belge" w Maju 1930 r. i zwrócona jest uwaga cukrowników polskich na nowy sposób oczyszczania soków, prowadzący do znacznej oszczędności wapna.

Nouveau procédé d'épuration des jus par la méthode du Professeur Dario Teatini.

Résumé.

On présente un extrait de la Communication, publiée par le Professeur D. Teatini dans „la Sucrerie Belge", mai 1930, et on attire l'attention des techniciens-sucriers polonais sur le nouveau procédé d'épuration des jus, qui donne une économie considérable de chaux. *K. S.*

VII.

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. M. WERKENTHIN.

O nowym sposobie oczyszczania soków według prof. D. Teatini'ego.*)

Już od lat kilkudziesięciu, — od czasu wprowadzenia do cukrownictwa dzisiejszego sposobu oczyszczania soków, polegającego na nawapnianiu dużą ilością wapna i usuwaniu nadmiaru wapna przez saturację węglową,— uwaga techników cukrowniczych zwrócona była na zmniejszenie ilości stosowanego wapna.

Przed laty 30—40 dodawano na defekacji 3—3½% wapna, a niekiedy jeszcze więcej; przed laty 20—25: 2½—3%, obecnie w cukrowniach polskich: 2—2½%, a w poszczególnych cukrowniach przy użyciu wapna wysokiej jakości, nawet 1,5—2,0%. To zmniejszenie ilości wapna częściowo tylko przypisać należy postępom techniki oczyszczania soków, w głównej zaś mierze—polepszeniu jakości buraka, zmniejszeniu ilości niecukrów, przechodzących do soku. Czystość soku dyfuzyjnego przed 30—40 laty wynosiła ok. 80—82, dziś dochodzi do 90—91.

Z drugiej strony wiemy, że teoretyczna ilość wapna, t. j. ilość potrzebna do strącenia niecukrów, rozkładu niektórych z nich i nadania sokowi potrzebnej alkaliczności, wynosi ok. 0,4% *CaO* i nie przekracza w każdym razie 0,5%.

*) Odczyt, wygłoszony w d. 19 stycznia r. b. na posiedzeniu Związku Kierowników Cukrowni. Gaz. Cukr., 68, 1931 r., str. 145.

Głównym celem stosowania dużego nadmiaru wapna jest, jak wiemy, umożliwienie cedzenia w błotniarkach; przy użyciu zbyt małej ilości — błotniarki „nie idą". Wiemy też, że trudność cedzenia przy użyciu zbyt małej ilości *CaO* wynika z obecności w soku dyfuzyjnym koloidalnych substancyj organicznych (ciała białkowe, kwaśna saponina buraczana, związki pektynowe i t. d.). Koloidy te posiadają charakter hydrofilny i strąt ich, otrzymany na defekacji, jest „koloidalny": zupełnie bezpostaciowy, wysoce objętościowy, zawierający bardzo znaczną ilość wody („napęczniały" od wody), mazisty i lepki. Strąt taki w cedzidle zapycha pory tkaniny i daje na jej powierzchni osad, który nawet w cienkiej warstwie jest już prawie nieprzenikliwy dla soku.

Teoretycznie biorąc, znaczne zmniejszenie ilości wapna na defekacji wymaga:

1) dalszej poprawy jakości buraków, zmniejszenia ilości niecukrów, szczególniej koloidalnych, zawartych w soku buraczanym; większej nadziei na dalszą poprawę w tym kierunku — niema;

2) ulepszenia sposobu roboty na dyfuzji lub wprowadzenia nowych sposobów otrzymywania soku z buraków, tak, ażeby otrzymywać sok surowy o mniejszej zawartości koloidów; wyrazem takiego dążenia są np. pomysły, wcielone w baterji dyfuzyjnej systemu Komers'a i Cuker'a;

a dalej:

3-a) albo zastąpienie błotniarek przez przyrząd, pozwalający na oddzielanie koloidalnych osadów; takim przyrządem jest proponowany oddawna (ostatnio przez M. Zujewa w r. 1910—1912) — t. zw. separator, t. j. wirówka o całkowitym (nie dziurkowanym) bębnie; do praktyki cukrowniczej pomysł ten wchodzi w sposobie Komers'a i Cuker'a w postaci t. zw. super-centrofug Sharpless'a;

3-b) albo specjalnego sposobu wykonania defekacji i saturacji, przy którym koloidy strącone zostają w postaci bardziej zwartej, mniej uwodnionej, bardziej sucho-ziarnistej, nadającej się do cedzenia.

Nie mając zamiaru przeładowywać artykułu niniejszego podawaniem czysto teoretycznych wiadomości o koloidach, pozwalamy sobie jednak w tem miejscu wtrącić ustęp o niektórych czynnikach, sprzyjających dobrej koagulacji koloidów. „Dobrą" nazywamy tu koagulację, która zachodzi (prawie) całkowicie, szybko i daje strąt mało uwodniony, zdolny do cedzenia. Strącenie koloidu polega na łączeniu się z sobą drobniutkich cząstek, znajdujących się w roztworze, na większe, które wychodzą z roztworu, tworząc osad. Cząstki koloidalnie rozproszone posiadają ładunki elektryczne, które są dla niektórych koloidów dodatnie, dla innych — ujemne. Ponieważ ładunki te są dla cząstek danego kolodu jednoimienne, powodują więc one odpychanie się tych cząstek, przeszkadzając ich wzajemnemu łączeniu się, do którego popycha je naturalna siła napięcia powierzchniowego. Jednym z głównych sposobów koagulacji koloidów jest całkowite lub choćby częściowe zobojętnianie tych ładunków elektrycznych. Do zobojętniania takiego stosujemy zasadniczo roztwory elektrolitów, t. j. soli, mocnych kwasów lub zasad. Cząstki koloidu adsorbują wtedy z roztworu jony elektrolitu, posiadające ładunek odwrotny do posiadanego przez nie, a więc np. cząstki koloidalne o ładunku ujemnym adsorbują cząstki o ładunku dodatnim [katjony, np. z roztworu $Ca(OH)_2$ jony $Ca^{\cdot\cdot}$], przez to zobo-

jętniają swoje ładunki i ulegają koagulacji. Niekiedy do strącenia koloidu może być użyty inny koloid, posiadający odwrotne ładunki. Ważnym czynnikiem przy strącaniu koloidów, szczególniej przy strącaniu związków amfoterycznych (łączących w sobie kwasowe i zasadowe cechy), np. ciał białkowych, jest wybór odpowiedniego *pH*, stężenia jonów wodorowych; przy pewnem *pH*, w t. zw. punkcie izoelektrycznym, cząstki najbardziej tracą swoje ładunki i najłatwiej ulegają koagulacji. Ważnym też czynnikiem jest odpowiednia temperatura; dla koloidów hydrofilnych lepsze rezultaty daje naogół temperatura wyższa, która sprzyja odwodnieniu cząstek. Strąceniu koloidów sprzyja też często uprzednia obecność w roztworze rozproszonych cząsztek tej czy innej substancji: tworzą one ośrodki koagulacji i adsorbują strącone cząstki. Stężenie roztworu i wiele innych niedostatecznie poznanych czynników wpływ także na proces koagulacji. Dobrze wykonaną koagulację cechuje dostatecznie szybkie osiadanie strątu z roztworu.

Oddawna już proponowane były różne sposoby oczyszczania soków, które — świadomie czy nieświadomie — dążyły do lepszej koagulacji koloidów, zawartych w soku, a przez to — do zmniejszenia ilości stosowanego wapna. Nie mając zamiaru przypominania czytelnikowi tych różnych sposobów, które dla tych czy innych przyczyn nie rozwiązały zadania i nie weszły w życie, zwrócimy tylko uwagę na pewną grupę tych sposobów, obemującą dość znaczną liczbę pomysłów, a posiadającą pewną wspólną, zdaniem naszem bardzo charakterystyczną, cechę, tę mianowicie, że proces defekacji jest w nich dzielony na dwie części: defekację wstępną, z użyciem małej ilości wapna, zwykle 0,2 — 0,3% CaO, i defekację główną — z dodaniem głównej ilości wapna. Do sposobów takich należy np. szeroko osławiony w swoim czasie u nas i zagranicą sposób Kowalskiego i Kozakowskiego. Slady tego sposobu pozostały w niektórych cukrowniach polskich i ukraińskich, które dodają pewną ilość wapna do soku w miernikach, przed zagrzewaczami, w celu zabezpieczenia soku od inwersji przy ogrzewaniu i w celu zmniejszenia zapychania rurek zagrzewacza osadem.

Do tej grupy należy, zdaniem naszem, sposób prof. Teatini'ego *Krótki opis tego nowego sposobu* da się streścić, jak następuje. Do soku dyfuzyjnego, uprzednio zagrzanego, jak zwykle, do ok. 80°, dodaje się wstępną dawkę wapna, w ilości ok. 0,2 — 0,3% CaO. Tę pierwszą małą ilość wapna dodaje się nie w postaci mleka wapiennego, lecz w postaci odpowiedniej ilości (ok. 33% na sok surowy) soku ostatecznie zdefekowanego, zawierającego ok. 1,0% CaO. Dodanie wapna w postaci soku zdefekowanego przyczynia się, zdaniem naszem, do lepszej koagulacji koloidów, ułatwiając ją i sprzyjając powstawaniu grubszych cząstek. Zaznaczyć tu należy, że dodawanie do soku surowego — soku zdefekowanego (albo też odsaturowanego) proponowane już było przez innych wynalazców, np. w sposobie Pšeničk i i inn. Przez tę wstępną dawkę wapna osiągnięte zostaje pewne *pH*, które — zdaniem prof. Teatini'ego — jest optymalne dla dobrego strącenia koloidów soku w alkalicznym roztworze. W czasie kampanji ostatniej w cukrowni Hougaerde (o której tu cały czas będzie mowa) optymalne *pH* miało wynosić ok. 10,5, przyczem, według opinji p. Teatini'ego, dopuszczalne są tu odchylenia do $\pm$ 0,5, a więc *pH* w granicach: 10 — 11. Zaraz po wymieszaniu soku ze wstępną dawką wapna następuje siarkowanie soku; siarkowanie, zdaniem p. T. winno być wykonanie bardzo szybko, to też p. T. stosuje ciekły SO_2, który wlewa do rury bar-

botera w postaci cieczy. Ilość ciekłego SO_2 wynosi 0,01 — 0,015% na buraki czyli 10 — 15 *gr* na 100 *kg* buraków; w fabryce, przerabiającej na dobę 10 000 *q* buraków, wyniesie to 100—150 *kg* ciekłego SO_2 na dobę. Przez to siarkowanie następuje pewne nieznaczne obniżenie alkaliczności *(pH)*, strącona zostaje nieznaczna część *CaO* w postaci $CaSO_3$ i t. d. Zdaniem p. T. siarkowanie to stanowi istotną część jego sposobu, niezbędną do otrzymania dobrze odcedzającego się błota. Po siarkowaniu następuje dodanie głównej dawki wapna w ilości 0,6—0,8% *CaO*, tak iż całkowita ilość dodanego wapna wynosi ok. 1,0%. Dalej następuje zwykła saturacja I i t. d., jak zwykle w cukrowniach.

W związku z omówieniem sprawy usuwania koloidów z soku surowego uważamy tu za wskazane przypomnieć, że według dzisiejszych naszych poglądów,które z każdym rokiem zyskują na wadze, dokładne usunięcie koloidów z soku sprzyja dobrej robocie na dalszych stacjach fabrycznych: sok w wyparce łatwiej się zagęszcza, mniej ciemnieje, mniej zanieczyszcza osadami powierzchnię rurek; w warnikach — gotowanie idzie łatwiej z powodu zwiększenia szybkości krystalizacji, co szczególniej pożytecznem jest przy gotowaniu niższych rzutów, dla których ma też miejsce przyśpieszenie krystalizacji w mieszadłach; wirowanie cukrzyc zostaje ułatwione, a cukry, zarówno I jak dalszych rzutów, mają wyższą jakość i t. d.

Przy dzisiejszym sposobie oczyszczania soków część koloidów zostaje usunięta z soków nie przez koagulację w ścisłem znaczeniu tego słowa, lecz przez adsorpcję, głównie w czasie saturacji przy użyciu dużego nadmiaru wapna. W celu dokładniejszego usunięcia koloidów stosujemy dodatkowe oczyszczanie soków przez ciała silnie adsorbujące, takie jak węgle aktywowane, „celity" i t. p. Prof. Teatini uważa, iż przy stosowaniu jego sposobu oczyszczania soków otrzymuje się soki, nie zawierające prawie zupełnie koloidów.

Poglądy nasze na rolę koloidów w cukrownictwie wypowiadaliśmy wielokrotnie już oddawna, np. w następujących pracach, drukowanych w „Gazecie Cukrowniczej":

„O niecukrach buraka" — Gaz. Cukr., t. 39, r. 1912/13, str. 383.

„Nowe prądy w chemji cukrowniczej" — Książka ku upamiętnieniu Stulecia Cukrownictwa Polskiego, Warszawa, 1—3 września 1927 r., str. 71.

„Przyczynki do poznania roli koloidów w cukrownictwie buraczanem", — Gaz. Cukr., t. 59, r. 1926, str. 1264 i dal., t. 60, r. 1927, str. 197 i dal.

„Skład chemiczny osadów z zagrzewaczy soku surowego" — Gaz. Cukr., t. 57, r. 1925, str. 699.

„Napięcie powierzchniowe soków i produktów w cukrowniach i rafinerjach", — Gaz. Cukr., t. 62, 62, r. 1928, str. 777 i dal.

Czysto naukowe prace nasze nad ciałami białkowemi buraka cukrowego, nad saponiną buraczaną i nad związkami pektynowemi z tego samego wypłynęły źródła.

Ze sposobem prof. Teatini'ego zapoznaliśmy się we wrześniu r. ub. z obszernego artykułu p. t. „Nouveau procédé de fabrication", ogłoszonego drukiem w Sucrerie Belge", t. 49, czerwiec 1930 r. Sposób ten, jako idący po linji, która oddawna nas interesowała, zwrócił naszą szczególną uwagę, czemu daliśmy wyraz, wygłaszając na posiedzeniu Związku Kierowników Cukrowni krótki odczyt w tej sprawie [1]). Jednocześnie

[1]) Gaz. Cukr., t. 67, r. 1930, str. 376, oraz Prace niniejsze VI.

zwróciliśmy się do p. Teatiniego z prośbą o dalsze informacje i o pozwolenie zwiedzenia fabryki, pracującej według nowego sposobu. Z przeprowadzonej korespondencji dowiedzieliśmy się, że p. Teatini jest głównym dyrektorem cukrowni Towarzystwa du Grand Pont; że jedna z cukrowni tego Towarzystwa, Hougaerde Nr. II, stosuje nowy sposób już trzecią kampanję, dwie drugie (Hougaerde Nr. I i Gembloux) — wprowadziły nowy sposób na kampanję 30/31 r., oraz że kilka cukrowni francuskich (Francières, Rethel, Aulnois, Mesbrecourt, Crepy, Iwuy) i angielskich (Wissington, Brigg) pracują już tym sposobem.

Wyjazd nasz do Belgji miał miejsce w końcu listopada r. ub. Mając w swem rozporządzeniu zaledwie tydzień czasu, wytknęliśmy sobie następujący *plan badania*, którego objektem miała być głównie cukrownia Hougaerde Nr. II.

Przedewszystkiem — postarać się o dokładne poznanie warsztatu fabrycznego, urządzeń i roboty na wszystkich stacjach, ze zwróceniem szczególniejszej uwagi na wszystko to, co jest związane z oczyszczaniem soku.

Obok tego — poznać surowce i materjały pomocnicze, które używa cukrownia, a więc buraki, wodę, gaz, SO_2 i t. p.

Następnie, dokładnie przekonać się, czy cukrownia pracuje rzeczywiście z 1% wapna, czy błotniarki idą normalnie i czy niema zakłóceń na dalszych stacjach.

Wtedy, w czasie kiedy ilość CaO będzie pod naszą kontrolą, pobrać próbki soków i produktów i poddać je ścisłej analizie (w Warszawie) w celu porównania z sokami i produktami naszych cukrowni.

Na zakończenie — zwiedzić, choćby pobieżnie, fabrykę w Gembloux.

Natomiast uznaliśmy za zbyteczne wykonywanie badań bardziej naukowych na miejscu w fabryce. Warto tu dodać, że cukrownia Hougaerde II posiada, oprócz zwykłego laboratorjum fabrycznego, pracownię naukową, prowadzoną pod kierunkiem p. Teatini'ego, sowicie zaopatrzoną we wszystkie najnowsze przyrządy i pomoce naukowe oraz posiadającą doświadczalnię do przerobu buraków na małą skalę.

W studjach i badaniach naszych w Hougaerde stale towarzyszył nam p. Teatini lub p. Administrator Jean Lowet, których rzeczowe wskazówki wysoce ułatwiły nam szybką orjentację w interesujących nas sprawach.

I. Warsztat fabryczny w cukrowni Hougaerde II.

(Urządzenia i robota).

Cukrownia Hougaerde II, zniszczona w czasie wojny, odbudowana została w r. 1923 według projektu i wykonania znanej czeskiej firmy „Zakłady Škody“.

Przerób dobowy w pierwszych latach nie przekraczał 10 000 *q*, po zastosowaniu nowego sposobu doszedł do 14 000 *q*. Tu zaraz dodać trzeba, że obok wprowadzenia nowego sposobu w fabryce dokonano pewnych przeróbek, uporządkowano robotę na różnych stacjach, wprowadzono lepszą kontrolę fabrykacji. Zwiększenie przerobu było wypadkową wszystkich tych czynników.

Buraki, przerabiane w cukrowni Hougaerde, podobnie zresztą jak buraki belgijskie wogóle, są materjałem znacznie gorszej jakości, ani-

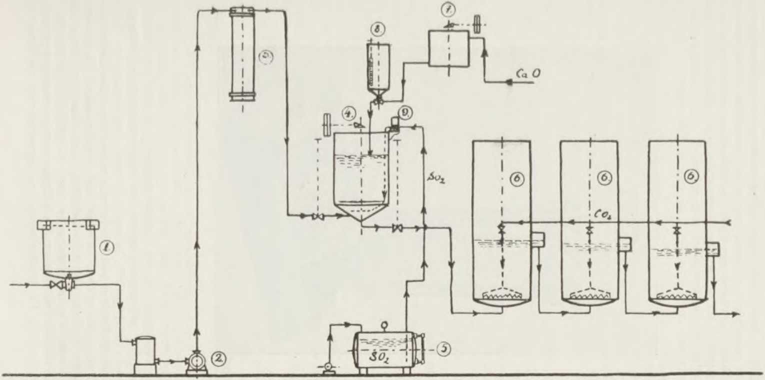
żeli buraki polskie. Zawartość cukru wynosi w ostatnich latach 15—16% (u nas 17,5—18,5%), czystość soku jest także niższa. Przyczyn niższej jakości buraka należy doszukiwać się częściowo w gatunku nasion (przeważnie niemieckich), częściowo w klimacie, morskim, ciepłym i nadmiernie wilgotnym.

Sposób przechowania buraków w Hougaerde, z powodu braku miejsca i zbyt małej liczby spławów, stosowany jest niewłaściwy. Buraki, wyładowane z wagonów mechanicznym żórawiem, rzucane są na wielkie kupy o wysokości 7—8 *m* i więcej, w których przebywają niekiedy po 5—7 dni. Przyjmując pod uwagę klimat, który nawet późną jesienią i zimą jest ciepły i nadmiernie wilgotny, łatwo zrozumieć, że w tych warunkach przechowania buraki, szczególniej przy końcu kampanji, kiedy prowadziliśmy nasze badania, są często nieco zagrzane i nadpsute. Przy oglądaniu składów buraczanych zwróciliśmy też uwagę na wysoki stopień zanieczyszczenia buraków (20—60%!) oraz na nieprawidłowy i nieszlachetny kształt korzeni: dużo buraków kulistych, baniastych, o licznych korzeniach; dużo też buraków uszkodzonych przez mechaniczne wyładowanie i spadanie ze znacznej wysokości.

Korzonki buraczane. Nic dziwnego, że buraki takiego gatunku, przy opisanym sposobie wyładowania i przechowania, dają bardzo dużą ilość odłamanych korzonków, która, według słów p. Teatini'ego, dochodzi do 10% (u nas zwykle 1—2%). Korzonki, oczywiście, ulegają przerobowi. Cukrownia posiada do tego celu: silny łapacz korzonków, płóczkę do korzonków z urządzeniem do usuwania liści, słomy etc., i walcową miażdżarkę, z której miazga dodawana jest do krajanki przed przenośnikiem. Wiemy wszyscy, że korzonki są znacznie gorszym materjałem, aniżeli korzeń buraka, zawierają mniej cukru i posiadają niższy spółczynnik czystości. Dodawanie do krajanki znacznej ilości miazgi korzonkowej, oczywiście, pogarsza jakość soku dyfuzyjnego.

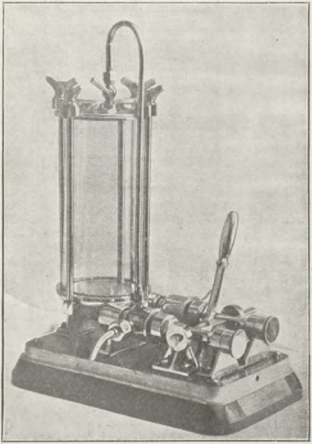
Baterja dyfuzyjna składa się z 16 naczyń à 110 *hl* każde; wyładowanie — boczne (!), grzanie — smoczkami parowemi. Czas dyfundowania — ok. 90 min. Woda na dyfuzję idzie zimna, czerpana z sąsiedniej niedużej rzeczki; woda jest dość brudna. Z powodu stosowania wody zimnej rozkład temperatur jest oczywiście inny, mniej korzystny, niż to ma zwykle miejsce u nas. Odciąg soku — 110—115%, *Bx*—ok. 14°, a więc o jakie 2—2,5° niższy, aniżeli u nas. Strata cukru w wysłodkach — normalna, ok. 0,4%. Czystość soku dyfuzyjnego znacznie niższa, aniżeli zwykle u nas, bo zaledwie 88—89 (u nas 90—91).

Defekacja. Schematyczny rys. 1 podaje zestawienie stacji oczyszczania soków. Sok z mierników *1* pompą *2* przez zagrzewacze *3* podawany jest do defekatorów *4*. Defekatorów jest trzy, każdy o pojemności ok. 100 *hl*. Kształt defekatora jest nieco inny, niż zwykle u nas, bardziej wysoki w stosunku do średnicy, a dolna część jest bardziej stożkowa. Mieszadło — zwykłe, łopatkowe. Do dodawania mleka wapiennego (o gęstości ok. 20° Bé) służy zbiornik *7* i miernik *8*. Na konsolce z przodu każdego defekatora ustawiony jest „sulfitometr" *9*, do odmierzania potrzebnej ilości (objętości) ciekłego SO_2, pobieranego ze zbiornika *5*. Sulfitometr, przedstawiony na rys. 2, jest to naczynie cylindryczne, z grubego szkła, o pojemności ok. 2 *l*, ze skalą, zaopatrzone w armaturę z bronzu, opornego na działanie SO_2. Armatura jest tak skonstruowana, iż robotnik, manipulując rączką, przekładaną na prawo lub lewo, musi pokolei wykonać dwie czynności: a) napełnić szklany



Rys. 1. Schemat urządzeń do oczyszczania soków według sposobu Teatini'ego.

cylinder ciekłym SO_2, do wskazanej mu kreski skali i b) wylać zawartość cylindra do rury, połączonej z barboterem do siarkowania. Sulfitometr działa zupełnie sprawnie, wypadku pęknięcia szklanego cylindra i rozlania SO_2, podobno, nie było. Sądzilibyśmy, jednak, iż na wszelki wypadek należy ludzi, pracujących na defekacji i obok niej, zaopatrzyć w odpowiednie maski gazowe.



Rys. 2. „Sulfitometr" do odmierzania ciekłego SO_2

Robotę prowadzi się w sposób następujący. W defekatorze pozostawia się przy spuszczaniu gotowego ostatecznie zdefekowanego soku, zawierającego ok. 1% CaO, pewną jego część, wynoszącą ok. 25% całkowitej jego ilości. Do tego soku dodaje się odpowiednią ilość soku surowego, uprzednio zagrzanego do 80° — 85° i po wymieszaniu, po którem alkaliczność soku wynosi ok. 0,20 — 0,30% CaO, siarkuje się odmierzoną ilością ciekłego SO_2, wynoszącą ok. 0,01 — 0,015% SO_2 na buraki. Po czem zaraz dodaje się z miernika główną porcję wapna, wynoszącą ok. 0,6 — 0,8% CaO. Po wymieszaniu sok spuszcza się na kotły satura-

cyjne, pamiętając o pozostawieniu w defekatorze ok. 25% soku. Defekatory można napełniać sokiem prawie do wierzchu z powodu słabego tylko pienienia się soku.

Z podanego opisu widać, że wprowadzenie defekacji sposobem Teatini'ego nie wymaga żadnej większej przeróbki, a wykonanie sposobu — jest zupełnie łatwe. Fabryka musi tylko ustawić sulfitometry i zaopatrzyć się w ciekły SO_2 w bombach lub większym zbiorniku.

Saturacja I w Hougaerde jest ciągła, składa się z trzech kotłów, przez które sok przechodzi stale we współprądzie z gazem. Alkaliczność soku po saturacji I należy, zdaniem p. Teatini'ego, utrzymać niższą, niż to zwykle czynimy; z doświadczeń jego wynika, iż najodpowiedniejszą jest alkaliczność ok. 0,04% CaO, jako dająca soki najmniej zabarwione. Faktycznie jednak, sądząc z danych dziennika laboratoryjnego, utrzymywana jest zwykle alkaliczność wyższa, ok. 0,06—0,07, a więc taka jak i w naszych cukrowniach.

Po saturacji sok podawany jest przez *zagrzewacz* szybkoprądowy na *błotniarki I*, „Monstre" syst. Čižek'a. Są to błotniarki podwójne. Jest ich dwie, każda o 148 ramach à 900×1000 *mm*. Grubość ram (plastra błota) — 25 *mm*; u nas zwykle — 35—45 *mm*. Ogólna powierzchnia cedząca wynosi ok. 460 m^2, czyli ok. 33 m^2 na 1000 *q* buraków. W cukrowniach naszych powierzchnia cedząca błotniarek I wynosi zwykle ok. 40 m^2 na 1000 *q* buraków, ale w niektórych cukrowniach spada do 30—35 m². Możemy więc powiedzieć, że przy sposobie Teatini'ego napewno wystarcza taka sama powierzchnia cedząca błotniarek I, co przy zwykłej robocie, a może nawet o jakie 20% mniejsza. W artykule, ogłoszonym w Sucrerie Belge, p. Teatini podaje, iż po przejściu od zwykłej roboty do swojego nowego sposobu mógł odrzucić 45% powierzchni cedzącej błotniarek. Rzeczywiście, mogliśmy oglądać w Hougaerde 4 błotniarki Kroog'a, o ogólnej powierzchni cedzącej ok. 254 m^2, stojące nieczynnie, niezmontowane i zardzewiałe. Z danych tych obliczamy, że poprzednio cukrownia miała ogółem 460+254=714 m^2 czyli 51 m^2 na 1000 *q* buraków, i po przejściu na nowy sposób odrzuciła $\frac{254 \times 100}{714} = 36\%$ powierzchni cedzącej. Zauważyć tu tylko trzeba, że ilość błotniarek, pracujących w Hougarde przy starym sposobie, była stanowczo zbyt wielka, widocznie z powodu błędów fabrykacyjnych, powodujących złą jakość błota. Przy prawidłowej robocie i dobrem błocie cukrownie nasze przy zwykłej defekacji potrzebują, jak już wspomniano wyżej, ok. 40 m^2/1000 *q*, a więc niewiele co więcej niż Hougaerde przy nowym sposobie.

Ściślejsze spostrzeżenia nasze, dotyczące pracy błotniarek, poczynione w czasie kontrolowanego przez nas biegu defekacji, podamy w rozdziale następnym. Tu ograniczymy się do zaznaczenia, że w czasie wstępnego badania warsztatu praca błotniarek była zupełnie normalna.

Po błotniarkach sok przez zagrzewacz podany zostaje na *saturację II*, również ciągłą. Przed przyjazdem naszym, wobec tego, że przerabiano buraki już nieco nadpsute, dodawano na saturację II ok. 0,2% CaO. Po przyjeździe naszym, w celu ułatwienia nam kontroli, skasowano dodawanie tego wapna i odjęto rurę, prowadzącą mleko wapienne na tę stację.

Dalej następuje zwykły bieg soków: *błotniarki II* → *cedzidła mechaniczne* → *zagrzewacz* → *przekipiacz* → *cedzidła mechaniczne* → *wyparka.*

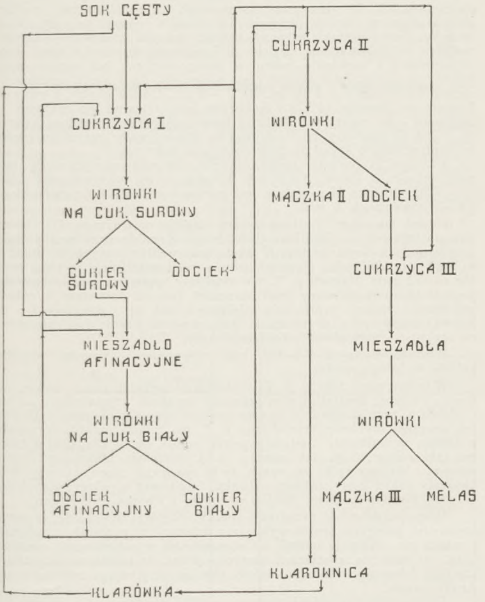
Wyparka — czterodziałowa z *O* — działem. Ogólna powierzchnia odparowania wynosi 2520 m^2 czyli 180 m^2 na 1000 *q* buraków. Dla porównania podajemy, iż według danych inż. J. Dąbrowskiego w cukrowniach polskich, posiadających ten sam układ wyparki, powierzchnia ogrzewalna wynosi przeciętnie 183 m^2 na 1000 *q* buraków. Według danych p. T. dawniej wyparka ledwo wystarczała na 10.000—11.000 *q*, dziś pracuje sprawnie na 14.000 *q*. Powierzchnia ogrzewalna nie zarasta osadami. Wyparka od początku kampanji (pierwsze dni października) do naszego przyjazdu (pierwsze dni grudnia) nie była ani razu wygotowywana ani w inny sposób czyszczona. Szkła wzierne w aparatach wyparnych były zupełnie czyste. Tu dodać należy, że w czasie ostatniej kampanji znaczna liczba cukrowni polskich również nie wygotowywała wyparki przez całą kampanję.

Sok gęsty, wychodzący z wyparki, poddawany jest następującemu oczyszczaniu: *siarkowanie* → *zagrzewacz* → *cedzidła mechaniczne* → *cedzidła karborafinowe* → *dodatkowe cedzidła mechaniczne* → *skrzynki przy warnikach.* Karborafina w cukrowni Hougaerde, wyrabiającej cukier biały na rynek wewnętrzny, stosowana jest w ilości bardzo małej, bo ok. 30 *kg* na dobę czyli ok. 0,002% na buraki. W cukrowniach naszych używany jest norit w ilości 0,005—0,01%.

Cukrownia Gembloux, wytwarzająca lepszy gatunek cukru białego eksportowego, stosuje karborafinę w ilości 0,01%. Karborafinę, zarobioną z wodą lub sokiem, puszcza się na cedzidła karborafinowe, w celu wytworzenia warstwy węgla na tkaninie woreczka, poczem przez dłuższy czas cedzi się sok gęsty. Cedzidła karborafinowe różnią się od zwykłych cedzideł mechanicznych większą odległością między ramami. Dodatkowe cedzidła mechaniczne zatrzymają ostatecznie subtelniejszą zawiesiną karborafiny.

Przerób produktów podajemy w schemacie (Rys. 3).

Ogólny układ schematu jest ten sam, co w wielu naszych cukrowniach, różniąc się (zupełnie niepotrzebnem) rozdzieleniem otrzymywania cukru białego z cukrzycy I na kilka oddzielnie wykonywanych operacyj: odwirowanie na wirówkach I-szych z otrzymaniem odcieku (gorszego) i cukru surowego, wymieszanie cukru surowego w mieszadle afinacyjnem z odciekiem (afinacyjnym czyli białym) ewentualnie z dodaniem soku gęstego, i powtórne odwirowanie na wirówkach II-gich, połączone z zabielaniem wodą i parą. Cukrownia produkuje cukier biały na wewnętrzny belgijski rynek, według belgijskiego wzorca; cukier ten przeznaczony jest głównie na rafinowanie lub zastosowanie przemysłowe i odpowiada gorszym gatunkom naszego cukru białego lub najwyższym gatunkom afinowanego cukru surowego (według norm niemieckich). Wobec tego czystość cukrzycy I obniża się do ok. 90 przez wgotowanie odcieku afinacyjnego i znacznej części odcieku gorszego. Cukrzyca I jest więc gotowana: z soku gęstego, z klarówki, dalej z odcieku lepszego i wreszcie z odcieku gorszego. *Warników do cukrzycy I* cukrownia posiada 2 à 350 *hl*, $S = 184$ m^2, grzane są parami sokowemi z wyparki. Czas gotowania ok. 5 godzin. Kryształ średniej grubości. Temperatura zaprowadzenia kryształu i głównego gotowania: 90°—92°. *Wirówek:* I-szych (na cukier surowy) jest 4 szt. à 48″ ($n = 750$), II-gich (afinacyjnych) — 6 szt. à 48″ ($n = 950$). Przy zabielaniu wodą dodaje się do



Rys. 3. Schemat przerobu produktów w cukrowni Hougaerde.

niej barwnik niebieski „Sumazine“ Blue, wytwarzany przez E. Saint Dunstan's Hill, London E. C. 3. Jest to barwnik dobrze rozpuszczalny w wodzie, znacznie lepiej od indantrenu. Mamy wrażenie, że jest to ten barwnik, którym bielą swoje cukry cukrownie angielskie, posiada on znaczną siłę barwiącą i dobrze maskuje żółte zabarwienie, nadaje jednak, zdaniem naszem, przynajmniej gorszym cukrom, przykry odcień szarawy. Czas wirowania wynosił, według naszych obserwacyj: na wirówkach I — 4-5 min., na II-gich — 6-7 min., razem ok. 12 min. Przy odwirowaniu i zabielaniu cukru w jednej wirówce bez wyładowania dałoby się niewątpliwie skrócić czas wirowania do 9 min. i zmniejszyć ogólną liczbę wirówek z 10 szt. do 7 — 8 szt. Odciek gorszy, z wirówek I-szych, ma czystość ok. 78 i kierowany jest częściowo do cukrzycy I, częściowo — do cukrzycy II. Odciek lepszy (afinacyjny) częściowo zawracany jest do cukrzycy I i do mieszadła afinacyjnego, częściowo użyty na zaprowadzenie kryształu przy gotowaniu cukrzycy II.

Cukrzyca II posiada czystość ok. 82. Do gotowania jej służą dwa małe warniki, à 150 *hl*, $S=56$ m^2. *Wirówek* do tej cukrzycy jest 2 à 48″ ($n=720$). Mączka II zabielana jest gorącą wodą (ok. 4 *l* na wirówkę). Czas wirowania ok. 6 min.

Odciek od cukrzycy II zgotowany zostaje na *cukrzycę* III, która posiada czystość ok. 75. Dwa duże, leżące warniki. Czas przebywania w mieszadłach - krystalizatorach wystarcza, według danych p. Teatini'ego, 24 — 36 godz., podczas kiedy u nas krystalizacja ta trwa zwykle ok. 72 godz. Danych p. T. nie mogliśmy sprawdzić, gdyż cukrownia posiada nieuporządkowany dział mieszadeł, jest ich dość dużo, o różnej pojemności, różnem napełnieniu, niektóre z nich są wykluczone i t. d. Zauważyliśmy tylko, że mieszadła stoją w pomieszczeniu dość chłodnem, co oczywiście przyśpiesza ochłodzenie masy.

Wirówek czynnych 3 à 48″, czas wirowania 5 — 6 min., mączkę zabiela się gorącą wodą.

W rozmowach z nami p. T. wielokrotnie zwracał naszą uwagę na wielką zdolność krystalizacyjną (znaczną szybkość krystalizacji) soków i odcieków przy stosowaniu nowego sposobu oczyszczania soków. Wobec tak znacznej szybkości krystalizacji p. T. ma zamiar przejść na robotę z dwoma produktami. Jesteśmy pewni, że mu się to uda, póki wytwarza taki cukier biały, jak obecnie, t. j. właściwie afinowany cukier surowy. Możemy tylko zauważyć, że te cukrownie nasze, któreby wytwarzały cukier biały niskiego gatunku, (gotowany z cukrzyc o czystości ok. 90), również mogłyby przejść na robotę z dwoma produktami.

Rozpatrując całość urządzeń i roboty cukrowni Hougaerde, możemy stwierdzić, pomijając sposób wykonania defekacji, że pozostałe urządzenia i robota nie odbiegają naogół od stosowanych w cukrowniach naszych oraz — na zasadzie spostrzeżeń naszych — dodać, że robota na wszystkich stacjach fabrycznych szła normalnie, tak jak przy użyciu zwykłej dużej dawki wapna.

Piec wapienny posiadał, dawniej, według danych p. T., pojemność ok. 100 m^3 i pomimo to nie wystarczał na przerób ok. 12.000 *q*. Przed paru laty przerobiony został na pojemność 65 m^3. Według naszych polskich norm piec taki, o ile posiada odpowiednio silną pompę, wystarcza na przerób 13.000 — 14.000 *q* buraków przy zwykłej robocie z 2½% *CaO*. Dziś piec ten wypala, według danych p. T., 1,5% *CaO*, z których 1% idzie na defekację, zaś 0,5% (głównie miał, odpadki) — na sprzedaż plan-

tatorom, którzy w Belgji chętnie kupują wapno, potrzebne im do nawapniania gleby. Ilość wapna, wypalanego w Hougaerde, sprawdziliśmy między innemi w ten sposób, że zbadaliśmy pompę gazową. Pompa ta prowadzona przez oddzielny cylinder parowy, posiada wymiary: $d=1000$ *mm*, $s=700$ *mm*, $n=40$. (Sprawdzone przez nas). Przez odpowiedn;e obliczenia znajdujemy, iż przy tych danych pompa ta wystarcza na wypalenie maximum ok. 1,5% wapna na dobę Dla lepszej oceny działania pieca i defekacji pobraliśmy do analizy próbki wapniaka i wapna.

II. Ścisła kontrola ilości dodawanego wapna i biegu błotniarek.

Przy kontroli tej zapoznaliśmy się przedewszystkiem dokładnie z urządzeniem *stacji defekacji* i ze szczegółami roboty. Sprawdziliśmy wielokrotnie ilość *CaO* w soku po wstępnej defekacji, przez mianowanie kwasem solnym wobec fenoloftaleiny; ilość ta wahała się rzeczywiście od 0,22 — 0,31 *gr CaO*/100 cm^3. Oznaczyliśmy ilość ciekłego SO_2, dodawaną na defekator, jako równą ok. 1 *l* czyli ok 1,36 *kg*; odpowiednie przeliczenia dały nam rozchód SO_2 ok. 0,016% na buraki, co dostatecznie zgadza się z cyfrą podaną nam przez p. T. — 0,014 — 0,016% na buraki. Zauważyliśmy wygląd soku po wstępnej defekacji 0,2 — 0,3% *CaO*. Sok przy staniu w zlewce dość szybko klaruje się; warstwa górna posiada barwę zielonkawo-żółtą; osad strąca się w postaci kłaczków dość dużych i pulchnych. Po siarkowaniu osad osiada jeszcze łatwiej, sok jest nieco jaśniejszy.

TABLICA I.

Kontrola zawartości CaO w soku zdefekowanym.

Godz.	Min.	*CaO* *gr*/100 cm^3	Godz.	Min.	*CaO* *gr*/100 cm^3
8	14	0,95	9	11	0,83
8	18	0,86	9	15	0,90
8	23	0,87	9	23	1,16
8	28	0,86	9	28	1,04
8	35	1,11	9	37	0,98
8	40	0,87	9	50	0,85
8	50	0,95	10	02	0,97
8	57	0,90	10	10	0,87
9	02	0,84	10	15	0,75

Następnie zajęliśmy się ścisłem sprawdzeniem ogólnej ilości dodawanego wapna. Sprawdzenie to wykonaliśmy dwiema metodami: 1) przez oznaczenie gęstości i objętości mleka wapiennego, dodawanego na defekator; odpowiednie przeliczenia dały nam rozchód CaO równy 0,96% na buraki; 2) przez oznaczanie zawartości wolnego CaO w soku ostatecznie zdefekowanym, idącym na saturację. Analizy soku, pobieranego z kranika próbnego na kotle defekacyjnym, wykazały, że próbki pobierane w ten sposób są niemiarodajne z powodu niedostatecznego wymieszania soku z wapnem. Wtedy zaczęliśmy pobierać próbki soku defekowanego po przejściu przez zbiornik przed kotłami I saturacji. Pomiary te prowadziliśmy przez czas dłuższy. W załączonej tabliczce I przytaczamy analizy z okresu dwugodzinnego.

Z oznaczeń w przeciągu dłuższego czasu znaleźliśmy przeciętną zawartość CaO w soku zdefekowanym — 0,85 *gr*/100 cm^3. Odpowiednie obliczenia, uwzględniające odciąg soku etc., dają wtedy rozchód

1,01% CaO na buraki

lub, przyjmując zawartość wolnego CaO w wapnie = 90%,

1,12% technicznego wapna na buraki.

Znaleziony w ten sposób rozchód wapna dobrze się zgadza z obliczonym wyżej według dodawanej ilości mleka wapiennego.

Dla dalszej kontroli pobraliśmy jeszcze próbkę przeciętną soku zdefekowanego do Warszawy, gdzie analiza ściśle wykonana według metody fenolowej dała: 0,87 *gr* CaO/100 cm^3.

W ten sposób przez wielogodzinną kontrolę przekonaliśmy się, że cukrownia Hougaerde rzeczywiście stosować może ok. 1,00% CaO na przerobione buraki.

W czasie tej kontroli ilości wapna jeden z nas stale znajdował się na błotniarkach, gdzie sprawdzał bieg cedzenia i przemywania błota. Błotniarki cały czas pracowały normalnie, t. j. sok szedł z kraników „na całego", był zupełnie klarowny, barwy słomkowej. Okres cedzenia trwał ok. 2 godz. Ciśnienie soku na manometrach, ustawionych przy wejściu soku do błotniarek, stopniowo wzrastając, dochodziło w końcu cedzenia do 1,9 — 2,0 atm. Wysładzanie wykonywano wodą gorącą o t = ok. 80°. Czas wysładzania ok. 10 — 15 min. Ilość wysłodów ok. 90% na błoto. Pierwsza trzecia część wysłodów, przedstawiająca mało rozcieńczony sok, wracała do soku, dalsze dwie trzecie wysłodów (rzadkich) — szły na lasowanie wapna ewentualnie na klarowanie mączek. Próbowane na smak wysłody rzadkie posiadały b. nikły słodki smak, ostatnie zaś porcje nie posiadały jakby zupełnie słodyczy, z czego już wnioskować można było o dostatecznem wysłodzeniu błota. Przy wyładowaniu błotniarek obserwowano co następuje. Ramy były całkowicie wypełnione błotem. Błoto samo wypadało z ram, przez zwykłe stuknięcie przy przesunięciu ramy, bez żadnej pomocy i kłopotu ze strony robotników; błoto wypadało z ram całkowicie, od tkaniny odstawało samo z całą łatwością i czystością tak, iż na powierzchni błota pozostawał odcisk każdej nitki tkaniny. Tkanina pozostawała całkiem czysta i nie potrzebowała żadnego czyszczenia ani skrobania. Barwa błota szaro-kremowa; budowa — krucha zarówno w kierunku poprzecznym (grubości plastra) jako też w warstwach, równoległych do płaszczyzny powierzchni plastra. Ciężar właściwy błota — niższy

aniżeli przy zwykłej robocie, według p. T. wynosi on $d=1,3-1,4$. Przy ugniataniu w ręku — błoto zmniejsza swą objętość i staje się maziste. Budowa błota jest bardziej porowata, a pory bardziej grube, niż przy zwykłej robocie. Dzięki takiej budowie, osiąganej przez odpowiednie wykonanie defekacji, błoto, pomimo większej zawartości koloidów, z łatwością przepuszcza sok i wysłody.

Zawartość cukru w błocie — według danych dziennika laboratoryjnego — wynosi ogółem 0,2—0,6%, w tem cukru wolnego — 0,0—0,4%. W naszych cukrowniach zawartość cukru w błocie wynosi ok. 1,5—2,0%.

Tkaniny na serwety stosuje fabryka bawełniane lub bawełnianolniane, mocne, specjalnie tkane. Przy stosowaniu nowego sposobu część serwet pracuje, jakoby, już trzecią kampanję. Próbki tkaniny świeżej i używanej przedstawione były zgromadzonym na posiedzeniu.

III. Analizy próbek soków, produktów etc., pobranych przez nas w cukrowni Hougaerde.

Wszystkie próbki pobrane były przez nas osobiście, jako średnie, zebrane w przeciągu dłuższego czasu. Soki pobrane były w okresie, kiedy ilość dodawanego wapna była przez nas ściśle kontrolowana. Cukrzyce zaś i cukry następnego dnia [1]). Analizy wykonano w C. L. C. według przyjętych przez nas metod.

1) *Sok zdefekowany, sok* I *i* II *saturacji*. Analizy ich przedstawione są w tablicy II. Dla porównania przypisano przeciętne analizy soków z cukrowni polskich z kampanji 1929/30 r. z końcowego okresu kampanji (Grudzień).

TABLICA II.

Analizy soków.

	Bx	*Cz.*	*gr CaO na 100 cm³*	% wapna techn. na buraki	Sole wap. w % *CaO* na sok	Alkaliczn. naturalna teoretyczna	*pH*	Zabarwienie na 100 *Bx*	Zabarwienie na 100 *Nc*
Sok zdefekowany									
Sposób Teatini'ego .	—	—	0,87	1,15	—	—	12,24	—	—
Cukr. Polskie, koniec grudnia 1929 r. . .	—	—	1,69	2,22	—	—	—	—	—
Sok po I saturacji									
Sposób Teatini'ego .	13,0	91,40	0,08	—	0,081	± 0	10,33	15,9	184,4
Cukr. Polskie. . . .	16,46	93,98	0,059	—	0,072	—0,013	10,96	11,37	189,0
Sok przed wyparką									
Sposób Teatini'ego .	13,5	92,1	0,007	—	0,026	—0,019	8,81	15,1	190,6
Cukr. Polskie. . . .	16,27	94,34	0,016	—	0,033	—0,017	9,38	15,5	274,1

[1]) Próbki wszystkich analizowanych produktów przedstawione były osobom, obecnym na odczycie.

Z tablicy tej widzimy, że cukrownie polskie stosują przeciętnie $2^1/_4$ % wapna, sposób zaś Teatini'ego wymaga tylko połowy tej ilości. W składzie soku I saturacji widać znaczną różnicę w dwóch punktach: a) *Bx* soku Teatini'ego jest znacznie niższy: 13,0 zamiast 16,5%, wytłumaczenie tego faktu podaliśmy już wyżej, b) spółczynnik czystości soku z Hougaerde jest znacznie niższy, wynosząc ok. 91,5 w porównaniu z ok. 94,0. Przy ocenie tego ostatniego faktu uwzględnić jednak należy niską czystość soku dyfuzyjnego w Hougaerde, która w dniu pobrania prób wynosiła ok. 88, podczas kiedy dla cukrowni naszych była ona ok. 90,5. Alkaliczności naturalne (teoretyczne) wynosiły: dla Hougaerde ok. 0,0, dla cukrowni zaś naszych (w Grudniu 1929 r.) — 0,013. Zabarwienie na 100 *Bx* dla soku z Hougaerde było znacznie wyższe, na 100 *Nc*. natomiast takie same, jak dla naszych cukrowni.

Sok rzadki posiada znów niższy *Bx* i spółczynnik czystości. Zawartość soli wapniowych i zabarwienie na 100 *Bx* — takie same, jak w cukrowniach naszych.

4 Analizy *wapniaku* i *wapna* podane są w tablicach III i IV.

TABLICA III.

Analiza wapniaka (Hougaerde)

	%		%
Tlenku wapnia CaO	55,30	**Z wyliczenia**	
„ magnezu MgO	0,20	$CaCO_3$	98,66
„ żel. i glinu $Fe_2O_3+Al_2O_3$	0,30	$MgCO_3$.	0,42
Dwutlenku węgla CO_2	43,61	$CaSO_4$	0,05
Krzemionki SiO_2	0,40		
Trójtlenku siarki SO_3	0,03	Pozorny ciężar właśc.	2,645
Wilgoci hygroskop. H_2O . . .	0,09	Rzeczywisty „ „	2,696
Razem . .	99,93	Porowatość	1,89%
Nieoznaczonych	0,07		

TABLICA IV.

Analiza wapna (Hougaerde)

CaO ogólnego . .	96,04%
CaO wolnego . . .	91,00%
Niedopału	2,64%

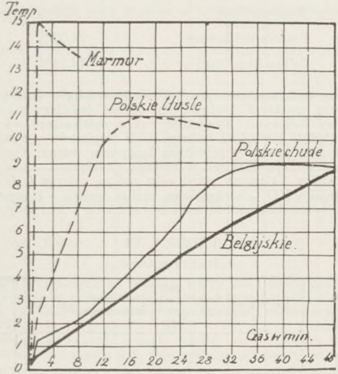
Szybkość osiadania mleka wapiennego

Wysokość górnej warstwy sklarowanej po 20 minutach w mm

Wapno belgijskie	Wapno polskie		
	tłuste	średnie	chude
21 *mm*	7 *mm*	12 *mm*	19,5 *mm*

Z danych tablicy III widzimy, że pod względem składu chemicznego wapniak, stosowany przez cukrownię Hougaerde, jest materjałem pierwszorzędnym, z którym w porównanie idą tylko marmurowe wapniaki Kieleckie. Znaczna część cukrowni naszych stosuje wapniaki gorsze (o 93 — 96% $Ca\ CO_3$). Wapniak Hougaerde należy do zbitych drobnokrystalicznych wapniaków o wysokim ciężarze właściwym pozornym. Wapniaki takie dobrze wypalają się w piecu wapiennym.

Z tablicy IV widzimy, że wapno z Hougaerde pod względem składu chemicznego jest wapnem dobrem. Natomiast przy lasowaniu zachowuje się leniwie, jak wapno chude. Wobec bardzo dobrego składu chemicznego wapniaka chudość wapna przypisać należy przepaleniu w piecu.



Rys. 4. Szybkość lasowania wapn.

Badane, według metod stosowanych przez C. L. C. dla ściślejszej oceny stopnia tłustości wapna [1]), wapno z Hougaerde wykazało znaczną szybkość osiadania mleka wapiennego (Tablica IV) oraz bardzo powolne lasowanie, zachodzące z wydzieleniem małej ilości ciepła. (Wykresy na Rys. 4).

Z danych tych, przez porównanie z badanemi przez nas dawniej wapnami polskiemi, wynika, że wapno z Hougaerde jest wapnem wybitnie chudem, mocno przepalonem. Wapno takie, jak wiemy, trudniej reaguje z sokiem i daje mniejszy efekt oczyszczania.

---

[1]) Porównaj: Prof. K. Smoleński. Działalność Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego w latach 1929 i 1930. Gaz. Cukr. t. **68**, r. 1931, str. 94 i dal.

W tablicy V podajemy analizę *błota saturacyjnego*.

TABLICA V

Analiza błota saturacyjnego

Wody	46,0%
Cukru wolnego	0,4%
Cukru całkowitego	0,7%
Wolnego *CaO*	0,51%
Popiołu tlenkowego	28,03%
Całkowitego *CaO*	24,94%

Z analizy widzimy, że zawartość wody w błocie jest taka sama, jak w naszych zwykłych błotach, co dobrze świadczy o odwodnieniu koloidów przy strącaniu. Zawartość cukru całkowitego wynosi 0,7%. Wysoka względnie zawartość wolnego *CaO* (częściowo w postaci cukrzanu) świadczy raz jeszcze o powolnem lasowaniu wapna. Ogólna zawartość *CaO* jest mniejsza, aniżeli w błotach zwykłych.

4) W tablicy VI mamy skład *soku gęstego, cukrzyc I, II i III* oraz melasu, w tablicy VII — szczegółową analizę *melasu* z Hougaerde w porównaniu z przeciętną analizą melasów polskich z kampanji 1929/30 r.

TABLICA VI

Analizy cukrzyc.

	Bx	Czyst.	Sub. red.	Sole *CaO* na100 *Bx*	Popiół	Spółorgan	*pH*	Alkal.	Zabarwienie na 100 *Bx*	Zabarwienie na 100 *Nc*
Sok gęsty										
pos. Teatini'ego	52,65	92,3	0	0,155	1,284	2,14	8,35	0,005	18,62	243,3
Cukr. Polskie . .	62,9	93,5	—	0,134	1,303	2,14	9,3	0,023	24,8	381,3
Cukrzyca I										
Spos. Teatini'ego	92,13	89,3	0,09	0,265	3,20	2,08	7,24	—	62,02	580,1
Cukrzyca II										
Spos. Teatini'ego	93,91	81,2	0,14	0,292	5,97	1,95	7,00	—	152,12	810,3
Cukrzyca III										
Spos. Teatini'ego	91,22	75,8	0	0,449	7,74	1,85	7,9	-	214,95	890,1
Melas										
Spos. Teatini'ego	86,95	62,43	0	0,451	10,94	1,99	8,11	—	328,6	874,5
Cukr. Polskie . .	82,37	61,19	0,23	0,782	9,98	2,20	8,59	—	449,6	1158,3

TABLICA VII.

Analizy melasów.

	Bx	Ck	Czyst.	Sub. reduk.	Sole wap. w ilości CaO na melas	Sole wap. w ilości CaO na SS	Popiół na melas	Popiół na SS	Spółcz. organ.	pH
Sposób Teatini'ego	86,95	54,28	62,43	niema	0,392	0,451	10,94	12,59	1,99	8,11
Cukr. Polskie	82,37	50,40	61,19	0,23	0,644	0,782	9,98	12,12	2,20	8,59

	Azot na melas	Azot na S. S.	Azot na Nc	Azot na Nc organ.	Zabarw. na 100 Bx	Zabarw. na Nc
Sposób Teatini'ego	1,60	1.84	4,90	7,36	328,6	874,5
Cukr. Polskie	1,77	2,15	5,54	8,05	449,6	1158,3

Sok gęsty z Hougaerde posiada niższy Bx i spółczynnik czystości, aniżeli soki gęste w cukrowniach polskich. Inne natomiast cechy świadczą, że jest on sokiem normalnie oczyszczonym, zabarwienie zaś posiada (po siarkowaniu i karborafinowaniu) nawet niższe, aniżeli w cukrowniach polskich. Zauważyć jednak trzeba, że posiadamy także pewną liczbę cukrowni, posiadających soki gęste o tak samo niskiem zabarwieniu.

Co do składu cukrzyc, to powiedzieć można, że jest on naogół ten sam, co cukrzyc polskich o odpowiednich spółczynnikach czystości. Cukrzyca I posiada czystość zaledwie 89,3, a więc odpowiada naszym cukrzycom na cukier surowy. Niska czystość cukrzycy I jest wynikiem celowego wgotowania do niej znacznej ilości odcieków. Melas, posiadający nieco wyższy Bx i wyższy spółczynnik czystości, zawiera za to mniej soli wapniowych i posiada niższe zabarwienie, aniżeli melasy polskie.

Zawartość popiołu (na 100 Bx), spółczynnik organiczny i zawartość azotu świadczyłyby nawet na korzyść melasu z Hougaerde, jako produktu bardziej normalnego.

Na zasadzie analiz soków i produktów orzec możemy, że są to produkty normalne, dobrze świadczące o dostatecznem oczyszczeniu soków metodą Teatini'ego.

5) Tablica VIII podaje wyniki analiz *cukrów I, II i III rzutu* nieprzebielonych oraz analizy *cukru białego.*

TABLICA VIII

Analizy cukrów.

	Czyst.	Sub. red.	Sole *Ca* na 100 *SS*	Popiół %	*pH*	Zabarwienie na 100 *SS*	σ_w
Sposób Teatini'ego							
Cukier I rzutu nieprz. . .	97,5	0	0,079	0,929	7,33	22,02	77,6
Mączka II rzutu „ . .	96,8	0	0,089	1,154	7,15	36,46	78,2
„ III „ „ . .	93,6	0	0,090	2,62	7,87	76,04	78,0
Cukier biały	—	—	—	0,024	6,86	0,68	83,0
Cukr. polskie							
Cukier biały	—	—	—	0,021	$^{7,0}/_{7,7}$	$^{0,18}/_{0,48}$	80,3

Niеafinowane mączki II i III rzutu odpowiadają mniej więcej takim samym produktom z cukrowni polskich.

Cukier biały był przedmiotem bardziej szczegółowego badania. Badany „na oko" zbliża się on z wyglądu do naszego typu „minimalnego", różniąc się zresztą od niego bardziej szarem (jakby brudnem) zabarwieniem. Przy porównaniu z afinowanemi cukrami surowemi według typów Berlińskiego Instytutu Cukrowniczego zbliża się on do najlepszego typu. Przy ocenie tego cukru pamiętać należy, iż jest on celowo zrobiony, przez obniżenie czystości cukrzycy — jako cukier gorszego gatunku nastawionego na belgijski „wzorzec wewnętrzny", do którego jest bardzo zbliżony. Pamiętać też należy, że jest on wyprodukowany z buraków znacznie gorszej jakości, aniżeli przerabiane przez cukrownie polskie, i otrzymany w grudniu w końcu kampanji. Cukier, wytwarzany w środkowej części kampanji, według próbek, przedstawionych nam przez p. T., był wyraźnie lepszy.

Zawartość popiołu (rozpuszczalnego) jest w cukrze tym taka sama prawie, jak w cukrach polskich. Zabarwienie roztworu cukru, odsączonego przez sączek membranowy, wynosi 0,68° St., jest więc wyższe, aniżeli dla naszego typu „minimalnego", który posiada — 0,48° St.; nasz typ „wzorcowy" posiada zaledwie 0,18° St. Napięcie powierzchniowe jest, jak dla takiego gatunku cukru, wysokie, wynosząc $\sigma_w = 83$, kiedy przeciętna dla cukrów polskich dała 80,3. Świadczy to dobrze o małej zawartości koloidów powierzchniowo czynnych i robi cukrowi temu dobrą opinję w oczach refinera.

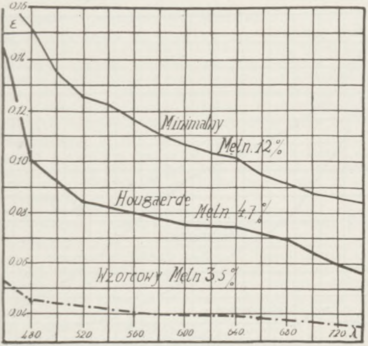
Dokładniejsze pojęcie o zabarwieniu badanego cukru dają wyniki *spektrofotometrycznych pomiarów*, przedstawione na Rys. 5 i 6.

Wykresy na Rys. 5 dotyczą roztworów cukru niesączonych, — na Rys. 6 — roztworów sączonych przez membranowy sączek, czyli roztworów zupełnie klarownych. Dla porównania na obydwu wykresach

podane są też krzywe ekstynkcji (spółczynnik ε) dla polskich typów: wzorcowego i minimalnego. Dla roztworów niesączonych spółczynniki ekstynkcji dla cukru Hougaerde leżą pomiędzy spółczynnikami dla typów wzorcowego i minimalnego, cukier H. jest lepszy od naszego minimalnego. Dla niebieskiego światła (linja λ=480) cukier „minimalny" ma zabarwienie (żółte) 1,5 razy wyższe, niż cukier H. Dla roztworów sączonych natomiast cukier H. jest gorszy od minimalnego i dla światła λ=480 posiada zabarwienie 1,24 razy wyższe; oznaczenie zabarwienia w kolorymetrze Stammer'a dało dla tych samych sączonych roztworów:

dla cukra Hougaerde — 0,68° St,
„ „ „minimalnego" — 0,48° St,

i stosunek zabarwienia = 1,41.



Rys. 5. Krzywe spektrofotometryczne roztworów cukrów białych niesączonych.

Z porównania krzywych ekstynkcji dla roztworów niesączonych i sączonych wynika, że cukier H., będąc nieco silniej zabarwionym, niż „minimalny", jest jednak o wiele mniej mętnym. Potwierdzone to zostało przez bezpośrednie oznaczenie stopnia mętności w diafanometrze König'a; znaleziono dla 50% roztworów:

dla cukru Hougaerde — 4,7% mętności,
„ „ „minimalnego" — 12,0 „ „

Z porównania charakteru krzywych ekstynkcji dla roztworów cukru H. niesączonego i sączonego można wnioskować, iż sączenie usunęło większą ilość mętów o zabarwieniu niebieskiem, mamy bowiem następu-

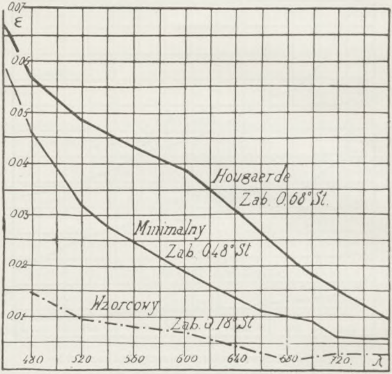
jące stosunki spółczynników ε dla linji 480 (odpowiadającej żółtemu zabarwieniu) i linji 600 (odpowiadającej zabarwieniu niebieskiemu):

$$\text{dla roztworu niesączonego: } \frac{0{,}100}{0{,}075} = 1{,}33$$

$$\text{,, ,, sączonego: } \frac{0{,}056}{0{,}038} = 1{,}48.$$

Rzeczywiście, pozostałość na sączku membranowym była silnie zabarwiona na kolor niebieski. Oczywiście był to barwnik, użyty do niebieszczenia cukru.

Na zasadzie pomiarów spektrofotometrycznych cukier H. uznany być musi za cukier dość silnie zabarwiony, podobnie jak gorsze gatunki naszych cukrów białych, i silnie podniebieszczony, lecz mało mętny.



Rys. 6. Krzywe spektrofotometryczne roztworów cukrów białych sączonych.

Jak na cukier, otrzymany z cukrzycy o czystości 89 — 90, może on być uznany za cukier dobry. Z cukrzycy, zgotowanej z soków oczyszczonych sposobem Teatini'ego, lecz posiadającej czystość 93 — 94 (zgotowanej bez odcieków), niewątpliwie można będzie otrzymywać cukier biały nie gorszy, niż produkowane przez nas dzisiaj.

W cukrowni Gembloux, która pracuje również według metody T., widzieliśmy produkcję cukru białego eksportowego, zbliżonego zabarwieniem do naszych cukrów białych.

IV. Wnioski ogólne.

Na zasadzie całości przeprowadzonych przez nas badań dochodzimy do następujących wniosków:

1) oczyszczanie soków sposobem Teatini'ego nie wymaga żadnej prawie zmiany w urządzeniu stacyj defekacji i saturacji, wykonanie sposobu jest łatwe i pewne;

2) rozchód *CaO* przy stosowaniu tego sposobu wynosi ok. 1,0%, licząc na buraki;

3) przy użyciu tej ilości *CaO* bieg błotniarek jest zupełnie normalny, błoto — dobre, wysładzanie — łatwe; potrzebna powierzchnia cedząca błotniarek jest taka sama lub nawet mniejsza, niż przy robocie zwyykłej

4) robota na dalszych stacjach fabrycznych jest normalna i nie wywołuje żadnych zakłóceń;

5) jakość soków i produktów jest normalna.

Co dotyczy twierdzenia p. Teatini'ego, że według jego sposobu otrzymuje się lepsze soki i produkty i łatwiejszą robotę na dalszych stacjach (wyparka, warniki, wirówki), niż przy zwykłem oczyszczaniu, to wobec dość znacznych różnic w robocie cukrowni Hougaerde i cukrowni polskich, nie możemy twierdzenia tego ani potwierdzić ani obalić. Potrzebne tu są dalsze dłuższe studja, wykonane w cukrowniach polskich.

Korzyści, jakie cukrownie nasze osiągnąć mogą przez wprowadzenie sposobu Teatini'ego, byłyby następujące:

a) użycie o 1,0 — 1,5% wapna na buraki mniej, aniżeli stosowane jest dzisiaj; licząc koszt 100 *kg* wapna jako równy 6 zł., otrzymalibyśmy 6 — 9 groszy oszczędności na 100 *kg* buraka czyli — 40 — 70 *gr* na worek cukru białego;

b) pewną oszczędność na tkaninach błotniarkowych i robociźnie na błotniarkach z powodu dwukrotnie zmniejszonej ilości błota; z tej samej racji pewną oszczędność na odwożeniu błota i t. p.

c) znaczne zmniejszenie straty cukru w błocie; strata ta wynosi dziś, licząc 10% błota à 1,5% cukru, — 0,15% cukru na buraki; przy nowym sposobie: 4 — 5% błota à 0,5% cukru — 0,020 — 0,025% cukru na buraki; mamy więc zmniejszenie strat o ok. 0,13% cukru na buraki czyli o ok. 1% na cukier w worku, co daje obniżenie kosztów produkcji worka cukru o 60 — 70 groszy.

d) dwukrotne zmniejszenie ilości wysłodów (ok. 4 — 5% zamiast 10 — 12%) da nieco mniejsze rozrzedzenie soków, skąd wypłynie znów pewna, choćby niewielka, oszczędność.

Sumując te oszczędności otrzymalibyśmy, zgrubsza licząc, od 1 do 2 złotych na worek cukru.

Kończąc, doradzamy, ażeby pewna liczba cukrowni polskich już w czasie najbliższej kampanji wypróbowała praktycznie sposób Teatini'ego. Jest to tem łatwiejsze, iż — według udzielonych nam informacyj — p. Teatini zgadza się na bezpłatne wypróbowanie jego sposobu, ażeby każda fabryka mogła ocenić korzyści, wypływające dla niej z nowego sposobu. Po próbie fabryka może albo przyjąć nowy sposób i wtedy ponosi opłaty licencyjne albo też odrzucić go. Wprowadzenie nowego sposobu nie wymaga żadnej większej zmiany w urządzeniu stacji oczyszczania soków, wystarcza zainstalowanie sulfitometrów i barboterków przy kotłach defekacyjnych oraz nabycie pewnej ilości bomb

z ciekłym SO_2 (w Polsce wytwarzanym!). O ile próba miałaby trwać długo, cukrownia musi się liczyć z nagromadzeniem znacznego zapasu wapna lub też — co lepiej — znacznie zmniejszyć — według znanych sposobów — sprawność pieca wapiennego.

Panu dyrektorowi D. Teatini'emu i p. administratorowi J. Lowlet serdecznie dziękujemy za okazaną nam przez nich gościnność i wszelką uprzejmość.

STRESZCZENIE.

Autorowie zdają sprawozdanie z wycieczki do cukrowni Belgijskich (Hougaerde II i Gembloux), pracujących sposobem D. Teatiniego. Podane są: opis wykonania defekacji soków według nowego sposobu, opis urządzeń technicznych i roboty w cukrowni Hougaerde II, ze szczególnem uwzględnieniem stacyj, bliżej związanych z nowym sposobem; wyniki kontroli ilości dodawanego wapna i biegu błotniarek i przy użyciu 1,1% wapna na buraki bieg błotniarek był zupełnie dobry. Analizy pobranych próbek soków i produktów prowadzą do wniosku, że są one bardzo bliskie do normalnie otrzymywanych przy zwykłym sposobie roboty z dużą ilością wapna (2 — 2,5%). W konkluzji autorowie doradzają cukrowniom polskim wypróbowanie sposobu Teatini'ego w czasie najbliższej kampanji.

Professeur K. SMOLEŃSKI et Ingénieur M. WERKENTHIN.

Sur l'épuration des jus par le nouveau procédé du Professeur D. Teatini.

Résumé.

Les auteurs présentent un rapport de leur visite aux sucreries belges (Hougaerde — Usine II et Gembloux), travaillant par le procédé Teatini. Les auteurs décrivent: le chaulage des jus par le nouveau procédé, les installations techniques et le travail dans l'Usine Hougaerde II, en s'arrêtant spécialement sur les postes, qui ont un rapport plus proche avec le nouveau procédé; les résultats du contrôle de la quantité de chaux introduite dans le jus et de la marche des filtres-presses: — la quantité de chaux introduite était de 1,1 pour cent de betteraves et le travail des filtres-presses était tout à fait normal. Les analyses des échantillons des jus et des produits sont très rapprochés aux produits obtenus par le procédé ordinaire en employant des quantités plus considérables de chaux (2% — 2,5%). Les auteurs conseillent aux sucreries polonaises d'essayer le procédé Teatini au cours de la campagne suivante.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze
styczeń 1931 r.

VIII.

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. M. WERKENTHIN.

Sposób D. Teatini'ego w teorji i w praktyce.*)

Oddawna już nie było sprawy chemiczno-technologicznej, któraby tak żywo poruszyła umysły techników cukrowniczych we wszystkich krajach, produkujących cukier buraczany, jak sprawa oczyszczania soków według nowego sposobu prof. D. Teatini'ego.

Nie upłynęło jeszcze dwóch lat od dnia, kiedy sposób ten podany został do wiadomości publicznej[1]), a wydrukowano już w czasopismach cukrowniczych różnych krajów około setki artykułów, dotyczących samego sposobu i związanych z nim zagadnień; wykonano w głównych Instytutach Cukrowniczych szereg prac naukowych, poświęconych poznaniu i ocenie tego sposobu, a w licznych cukrowniach wypróbowano go w czasie kampanji 1930/31 i 1931/32 r.

Uzyskany rozgłos zawdzięcza sposób Teatini'ego kilku przyczynom. Dotyczy on sprawy, która rzeczywiście posiada dla cukrownictwa wielką wagę, obiecuje bowiem znacznie zmniejszoną dawką wapna uzyskać lepsze oczyszczenie soków, aniżeli osiągane to jest dzisiaj; obiecuje więc znaczne oszczędności przy produkcji cukru z buraka. Ma też nowy sposób słuszne pretensje, że oparty jest na podstawach naukowych, zaczerpniętych z chemji i fizyki koloidów, a spopularyzowanych w ostatnich latach dziesięciu wśród cukrowników. Autor sposobu w momencie ogłoszenia pierwszych o nim wiadomości mógł się powołać na paroletnie wypróbowanie go w cukrowni Hougaerde i pochwalić się osiągniętemi

*) Gaz. Cukr., **70**, 1932 r., str. 551, 559, 585.

[1]) La Sucrerie Belge, tom 49, czerwiec 1930 roku.

w praktyce wynikami. Wreszcie pewną rolę odegrały tu wysokie osobiste zalety umysłu i charakteru prof. D. Teatini'ego, jego głęboka wiedza i inteligencja.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze w miarę sił swoich i możności wzięło również udział w badaniach, dotyczących poznania i oceny nowego sposobu.

W roku 1930/31 ogłoszony został przez jednego z nas krótki referat [1]) o nowym sposobie, a w czasie kampanji odwiedziliśmy cukrownie w Hougaerde i w Gembloux, pracujące według sposobu Teatini'ego. Sprawozdanie z tej wizyty, uzupełnione analizami pobranych na miejscu próbek soków i produktów, przedstawione zostało cukrownikom polskim w postaci odczytu na posiedzeniu Koła Techników Cukrowników, a następnie ogłoszone drukiem [2]).

W roku 1931/32 (po przerwie, spowodowanej chorobą jednego z nas) mieliśmy zamiar: *a*) wypróbować sposób Teatini'ego w doświadczalnej fabryczce, posiadanej przez Zakład Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej, i *b*) ocenić jego wartość przemysłową, w porównaniu ze zwykłym sposobem, przez wykonanie prób na dużą skalę na prawdziwym warsztacie fabrycznym. Dla różnych przyczyn, o których tu nie miejsce się rozwodzić, wykonana została w pewnej mierze tylko ta druga część zamierzonych badań i ona jest główną treścią niniejszej pracy.

W ostatniem półroczu ukazało się kilka ważnych prac badawczych, znakomicie przyczyniających się do poznania teoretycznych podstaw nowego sposobu. Streszczenie tych prac stanowić będzie zawartość I. Części naszej pracy.

CZĘŚĆ I.

Teoretyczne podstawy sposobu Teatini'ego.

Sposób Teatini'ego dotyczy wykonania defekacji i polega na zespoleniu dwóch czynności:

a) zastosowania *defekacji wstępnej* względnie nieznaczną ilością wapna (0,2 — 0,3% CaO), tak wymierzoną, ażeby sok osiągnął pewne *pH* (alkaliczność), przy którem koloidy soku ulegają najlepszemu strąceniu (koagulacji), przez co ułatwione zostaje cedzenie.

Przed wystąpieniem prof. Teatini'ego wiadomo było, że koloidy soku dyfuzyjnego (białko, saponina) dają się dobrze koagulować w środowisku kwaśnem, przy pewnem *pH*, wynoszącem według naszych badań ok. 3,0, a według danych innych autorów — około 4 — 4,5.

Prof. Teatini pierwszy zwrócił naszą uwagę na ten fakt, że koloidy soku buraczanego dają się dobrze koagulować także w środowisku alkalicznem po dodaniu wapna, przyczem powstają wapniowe związki tych koloidów (białka, kwaśnej saponiny, kwasów pektynowych), oraz że dobra koagulacja wymaga pewnego optymalnego *pH*, wynoszącego np. 10—11.

Inne cechy wykonania defekacji wstępnej, jak: temperatura soku (wysoka, t. j. 80° — 85°, czy niska, t. j. 30° — 40°), postać dodawanego

---

[1]) *K. S.* Gazeta Cukrownicza, t. **67**, 1931 r., str. 376 oraz Prace niniejsze VI.
[2]) Gazeta Cukrownicza, t. **68**, 1931 r., str. 145 oraz Prace niniejsze VII.

wapna (mleko wapienne, suche wapno, sok zdefekowany), uważa autor sposobu za nieistotne i w różnych cukrowniach dla różnych przyczyn zmieniał te czynniki.

b) Drugą istotną czynnością, charakteryzującą sposób D. Teatini'ego, jest następujące bezpośrednio po wykonaniu defekacji wstępnej działanie nieznacznej ilości *bezwodnika siarkawego* (SO_2), (ok. 0,01—0,015%), dodanego w postaci ciekłej.

Pierwsza czynność, t. j. defekacja wstępna, proponowana była i stosowana w rozmaitych odmianach już dawniej, w licznych sposobach oczyszczania soków, których prototypem był znany dobrze w Polsce sposób Kowalskiego i Kozakowskiego. Ten ostatni sposób dla przyczyn, które dziś trudno jest dokładnie ocenić, nie znalazł powszechniejszego zastosowania i poszedł w niepamięć.

Działanie SO_2 na sok częściowo zdefekowany nie było dotychczas stosowane w innych sposobach oczyszczania soków.

Sposób D. Teatini'ego w pierwszym roku po ujawnieniu spotkał się w literaturze technicznej, naogół biorąc, z przyjęciem niezbyt przychylnem, napotykając, szczególnie ze strony niektórych niemieckich autorów, surową krytykę, połączoną z dużem niedowierzaniem.

Prof. Teatini w 1931 r. wystąpił kilkakrotnie w fachowej prasie francuskiej [1]) w obronie swego sposobu, wyjaśniając jego podstawy teoretyczne oraz podając pewne nowe dane z praktyki. W wyjaśnieniach teoretycznych opiera się głównie na rozumowaniach ogólno naukowych, nie popartych osobistemi danemi doświadczalnemi. W jednej ze swych prac dowodzi, że zależność alkaliczności i *pH* w pobliżu $pH = 10 — 11$ jest tego rodzaju, że przy dość znacznej zmianie alkaliczności (ilości dodanego wapna) *pH* zmienia się nieznacznie [2]) tak, iż pewne wahania w ilości dodanego wapna nie wpływają jeszcze ujemnie na wyniki defekacji wstępnej, póki *pH* pozostaje w wyznaczonych granicach.

W ostatniej swej obszernej pracy prof. Teatini zużywa między innemi dużo „czasu i atłasu", ażeby wykazać, że działanie SO_2 w jego sposobie jest inne, aniżeli zwykłe działanie saturujące. Z powodu użycia ciekłego SO_2, który — zdaniem jego — w ciekłej postaci dochodzi do soku, występuje momentalne jego działanie, które ma się przejawiać we wpływie na dalszą koagulację koloidów (stabilizacja koagulatu) oraz w oddziaływaniu chemicznem na niecukry. Obszerne jego rozumowania na ten temat są niejasne i pozostawiają wątpliwości. Nie chcemy jednak przez to powiedzieć, że działanie SO_2 w sposobie Teatini'ego musi być koniecznie takie same, jak SO_2, użytego na saturacji II: w sposobie Teatini'ego SO_2 działa na sok, zawierający jeszcze — choćby w zawiesinie — koloidy i inne niecukry, które po saturacji I zostają usunięte wraz z błotem.

[1]) 1. Sur un nouveau procédé de fabrication, Chimie et Industrie, 1931 r., tom **25**, Comptes-rendus du X-me Congrès de Chimie Industrielle, str. 724.
2. Le point isoélectrique du procédé Teatini et les nouvelles théories physico-chimiques, Bull. Assoc. Chim. Sucrerie, tom **48**, 1931 r., str. 166, 194, 241.
3. Examen de quelques points importants du procédé Teatini à la lumière des connaissances actuelles, des avis emis et des résultats obtenus pendant la fabrication 1930/31, Bull. Assoc. Chim. Sucrerie, tom **48**, 1931, str. 423, 433.

[2]) Zależność alkaliczności i *pH* w granicach końca saturacji I i saturacji II (od alkaliczności 0,14 aż do 0,0) była przedmiotem szczegółowych naszych badań, których wyniki ogłosiliśmy w Gaz. Cukr. tom **69**, 1931 r., str. 391 *K. S.* oraz Prace niniejsze XLI.

Z licznych prac innych autorów, dotyczących bezpośrednio czy pośrednio sposobu Teatini'ego, streścimy tylko te, które oparte są na ściśle przeprowadzonych doświadczeniach. Najważniejszemi z nich są prace: Vondrak'a (Czeski Instytut Cukrowniczy) i Spengler'a (Niemiecki Instytut).

Badania Vondrak'a, ogłoszone drukiem we wrześniu—październiku 1931 r., opisane zostały w dwóch artykułach.

W pierwszym, p. t. „*Wpływ sposobu wykonania defekacji na cedzenie odsaturowanego soku*" [1]), autor opisuje wyniki szczegółowych badań nad znaczeniem defekacji wstępnej dla oczyszczania soków. W badaniach tych główna uwaga zwrócona została na dokładne mierzenie szybkości cedzenia, t. j. na czynnik, który w dawnych badaniach tego rodzaju nie był dostatecznie brany pod uwagę.

W pierwszej serji doświadczeń porównano wynik defekacji przy użyciu tej samej ogólnej ilości *CaO*, wynoszącej 1%, zastosowanej bądź w jednej porcji, bądź w dwóch porcjach, z których pierwsza (defekacja wstępna) wynosiła w poszczególnych próbach od 0,15 do 0,50%. Szybkość cedzenia wypadła lepsza przy użyciu wapna w dwóch porcjach, a tu znów najlepsza przy dawce wstępnej około 0,15% *CaO*; dawce tej odpowiadała alkaliczność soku około 0,09.

W dalszych doświadczeniach zbadano dokładnie wpływ temperatury, przy której wykonano defekację wstępną, zmieniając temperaturę w granicach 20° do 100°. Niska temperatura (poniżej 60°) dawała złe rezultaty, t. j. małą szybkość cedzenia, wysoka (powyżej 80°) zaś dawała najlepszą szybkość.

W innych próbach przekonano się, że różnica na korzyść stosowania defekacji wstępnej występuje także przy użyciu większej ogólnej ilości *CaO*, np. przy użyciu 2%, ale różnica jest nie tak znaczna, jak przy 1%. Przy prawidłowem wykonaniu defekacji wstępnej można przy użyciu 1% *CaO* osiągnąć szybkość cedzenia prawie taką samą, jak przy zwykłym sposobie z 2% *CaO*.

Opisane badania przeprowadzono w różnym czasie na bardzo różnych sokach dyfuzyjnych (gorszych i lepszych) z tym samym ogólnym wynikiem. W zakończeniu pracy Vondrak zwraca uwagę, że w praktyce fabrycznej, gdzie czas pracy błotniarki obejmuje, oprócz cedzenia, także wysładzanie, wyładowanie błota i składanie błotniarki, sprawność powierzchni cedzenia przy użyciu 1% *CaO* ze wstępną defekacją będzie większa, aniżeli przy 2% i zwykłej metodzie, wynosząc np. w pierwszym przypadku (z 1% *CaO*) 190 l/m^2, *h*, a w drugim (z 2% *CaO*)—162 l/m^2, *h*. Z powodu dwukrotnie prawie zmniejszonej ilości błota liczba zrobionych i wysłodzonych błotniarek winna być mniej więcej dwa razy mniejsza, a przez to i zużycie czasu na wysładzanie i wyładowanie około dwóch razy mniejsze.

Co dotyczy stopnia oczyszczenia soków, osiąganego przy różnych dawkach wapna i różnych sposobach wykonania defekacji, to sprawa ta w doświadczeniach Vondrak'a nie doczekała się jeszcze tak wyraźnego rozwiązania, jak sprawa szybkości cedzenia. Z wyników, podanych przez Vondrak'a, wypada, że rodzaj defekacji nie wpływa (czy też wpływa bardzo nieznacznie) na spółczynnik czystości, który pozo-

[1]) Zeitschr. Zuckerind. Čechoslov. Rep., tom **56**, 1931/32 r., str. 13.

staje mniej więcej taki sam przy użyciu 1% czy 2% *CaO*, z zastosowaniem defekacji wstępnej, czy też bez niej. Natomiast zabarwienia soków oczyszczonych przy użyciu 1% *CaO*, choćby przy zastosowaniu defekacji wstępnej, są wyraźnie większe, niż przy użyciu 2% *CaO*. Również zawartość soli wapniowych jest nieco większa.

Drugi artykuł Vondrak'a nosi tytuł: *„Oczyszczanie soków metodą Teatini'ego"* [1]. W tej pracy porównano wyniki, osiągane przez samą defekację wstępną, z wynikami, które daje defekacja wstępna, uzupełniona dodaniem odpowiedniej dawki (0,01—0,02%) ciekłego SO_2, według sposobu Teatini'ego. Opracowanie dotyczyło znów głównie szybkości cedzenia.

Z licznych doświadczeń wynikło, że w pewnych przypadkach (dla soków dyfuzyjnych jednych fabryk) stosowanie SO_2 na defekacji wstępnej nie daje poprawy cedzenia, dla innych soków poprawa cedzenia występuje i jest niekiedy dość znaczna.

Co dotyczy stopnia oczyszczenia soków, to spółczynnik czystości przez zastosowanie SO_2 nie uległ poprawie; zabarwienie przeważnie pozostało bez zmiany, w paru przypadkach uległo poprawie.

Drugą ważną pracą, która przyczyniła się do lepszego zrozumienia sposobu Teatini'ego i pewnych jego zalet, jest praca badawcza Spengler'a i jego współpracowników, ogłoszona drukiem w styczniu r. b. Temat pracy jest prawie analogiczny z tematem pracy Vondrak'a i dotyczy: *„Najwłaściwszego sposobu wykonania defekacji wstępnej i wynikających z niego korzyści"* [2]. Całość pracy odznacza się systematycznością i starannością opracowania, tak że wyniki budzą duże zaufanie.

W pracy tej porównano różne sposoby wykonania defekacji, z zastosowaniem defekacji wstępnej lub też bez niej. Jako podstawę do porównań przyjęto zwykły sposób defekacji z 2% *CaO*.

TABLICA I.

Oczyszczanie soków różną ilością wapna
(według badań O. Spengler'a).

Dawka *CaO*	Zabarwienie soku rzadkiego °*St* na 100 Bx	Sok gęsty			Czas cedzenia jednakowych ilości soku po I satur.
		Spółcz. czyst. *Q* rzecz.	Zabarw.	*CaO* na 100 Bx	
0,6%	10,7°	94,6	13,0°	0,068	ok. 30′
1,0%	8,3°	94,5	9,9°	0,037	19′2″
1,5%	7,6°	94,3	8,9°	0,021	10′19″
2,0%	6,3°	94,5	7,1°	0,012	6′16″

[1] Zeitschr. Zuckerind. Čechoslov. Rep., tom **56**, 1931/32, str. 57.
[2] Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind., tom **82**, 1932 r., II, str. 1.

W pierwszej serji doświadczeń, powtórzonej parokrotnie w różnych okresach (na początku i w końcu października, w końcu listopada), zbadano wpływ ilości użytego wapna, przy zwykłym sposobie oczyszczania, bez defekacji wstępnej. Wykonano doświadczenia z ilościami *CaO*, wynoszącemi w poszczególnych próbach od 0,15% do 2,0%. Badano szybkość cedzenia soku po saturacji I, oznaczano zabarwienia soku rzadkiego, analizowano sok gęsty. Z obszernego materjału doświadczalnego podajemy tu pewną część w postaci Tablicy I.

Z doświadczeń Spengler'a wynika, że zmniejszanie dawki wapna poniżej 2% *CaO*, nie wywierając wyraźnego wpływu na wielkość spółczynnika czystości soku gęstego (który waha się w granicach błędu oznaczenia), wpływa głównie na znaczne pogorszenie się cedzenia: czas cedzenia pewnej ilości soku znacznie wzrasta, np. przy użyciu 1% *CaO* prawie trzykrotnie w porównaniu z szybkością cedzenia przy użyciu 2% *CaO*. Jednocześnie przy użyciu mniejszej dawki wapna wzrasta zabarwienie i zawartość soli wapniowych.

Przy okazji tych doświadczeń zbadano też zależność szybkości cedzenia od pozostawionej w soku po I saturacji alkaliczności końcowej. Przekonano się, że poczynając od alkaliczności 0,30 szybkość cedzenia wzrasta wraz ze spadkiem alkaliczności; w granicach alkaliczności 0,09—0,06 — t. j. przy alkalicznościach, pozostawianych zwykle po I saturacji,— szybkość cedzenia pozostaje bez zmiany, przy dalszym zaś spadku alkaliczności, aż do 0,0, szybkość cedzenia wciąż jeszcze wzrasta, ale jednocześnie, z powodu przesaturowania, następuje pociemnienie soku.

W dalszych doświadczeniach zbadano wpływ defekacji wstępnej przy użyciu ogólnej ilości wapna, wynoszącej 2% lub 1%, i przy rozmaitej dawce wstępnej: 0,1; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 i 0,40% *CaO*.

Z wyników okazało się, że defekacja wstępna, zarówno przy użyciu ogólnej ilości wapna 2% jak przy 1%, daje znaczne przyśpieszenie cedzenia i że najlepszy wynik otrzymano przy dawce wstępnej: 0,20—0,25% *CaO*, której odpowiadało *pH* ok. 11,0. Szybkość cedzenia przez zastosowanie defekacji wstępnej wzrastała prawie dwukrotnie, zarówno przy użyciu 2% jak 1% *CaO*. 1% *CaO* przy zastosowaniu defekacji wstępnej daje mniej więcej taką samą szybkość cedzenia, jak 2% przy zwykłym sposobie.

Przedmiotem dalszych szczegółowych badań był wpływ temperatury, stosowanej na defekacji wstępnej. Zarówno przy użyciu 2% wapna jak 1% i przy różnych dawkach wstępnych—niska temperatura (40°) dała znacznie większą szybkość cedzenia, aniżeli wysoka (80°).

Szybkość cedzenia przy zastosowaniu defekacji wstępnej zimnej (w 40°) przy użyciu ogólnej ilości 1% *CaO* była większa, niż przy użyciu 2% zwykłą metodą.

W tej części badań wyniki doświadczeń Spengler'a rozchodzą się z wynikami opisanych wyżej badań Vondrak'a: ten ostatni znalazł, że defekacja wstępna, wykonana w wysokiej temperaturze (80° i powyżej) daje znacznie większą szybkość cedzenia, niż wykonana w niskiej temperaturze. Jest rzeczą możliwą, iż różne soki dyfuzyjne wymagają różnej temperatury na defekacji wstępnej.

Co dotyczy stopnia oczyszczenia soku, to przy użyciu tej samej ogólnej ilości wapna, defekacja wstępna nie okazuje wpływu na rzeczywisty spółczynnik czystości soku gęstego, natomiast zabarwienie

i zawartość soli wapniowych przez defekację wstępną nieco poprawiają się i są najlepsze przy użyciu właściwej dawki wstępnej.

Zbyt długie trwanie defekacji wstępnej (szczególnie w wysokiej temperaturze) lub zbyt długo trwające ogrzewanie soku po zimnej defekacji wstępnej zwiększa zabarwienie soków.

Zimna defekacja wstępna znacznie zmniejsza zabarwienie w porównaniu z gorącą defekacją, szczególnie zwykłą; zmniejsza się też przez zimną defekację zawartość soli wapniowych, a nawet następuje pewne podwyższenie spółczynnika czystości.

Przez prawidłowe wykonanie wstępnej zimnej defekacji można osiągnąć soki rzadkie i gęste przy użyciu 1% *CaO* mniej zabarwione, niż przy zwykłej metodzie (i wysokiej temperaturze defekacji) przy użyciu 2% *CaO*. Jednakże zawartość soli wapniowych jest przy 1% *CaO* zawsze znacznie większa niż przy 2%.

Doświadczenia fabryczne, wykonane następnie przez Spengler'a w kilku cukrowniach, potwierdziły naogół wysokie zalety wstępnej defekacji, wykonanej na zimno z osiągnięciem *pH* ok. 11,0.

W tem miejscu zauważyć należy, że, według dotychczasowych doświadczeń różnych autorów, defekacja wstępna daje najlepsze wyniki (największą szybkość cedzenia soków) przy *pH* wynoszącem około 10,5—11,5, t. j. takiem właśnie, jakie posiadają soki po I saturacji[1]). Niema w tem zresztą nic dziwnego, gdyż przyjęta dziś alkaliczność soku po saturacji I, ustalona została przez doświadczenie dziesiątków lat, jako dająca największą szybkość cedzenia (najlepszą koagulację koloidów) oraz najniższe zabarwienie soków.

W wyniku opisanych badań zarówno Vondrak'a jak Spengler'a stwierdzone zostały zalety defekacji wstępnej, wykonanej przy odpowiedniem *pH*, t. j. potwierdzona została wartość *pierwszej* części sposobu Teatini'ego.

Sprawa zastosowania niskiej czy wysokiej temperatury na defekacji wstępnej nie jest ostatecznie rozwiązana. Sprawa celowości dodawania SO_2 na defekacji wstępnej wyjaśniona jest niedostatecznie i wymaga dalszych badań, szczególnie pod względem wpływu na robotę produktowni. Z dotychczas wykonanych badań zdaje się wynikać, że zalety sposobu Teatini'ego polegają głównie na prawidłowem zastosowaniu defekacji wstępnej.

CZĘŚĆ II.

Doświadczenia fabryczne.

Ta część obejmie sprawozdanie z doświadczeń, przeprowadzonych przez nas na fabryczną skalę w dwóch cukrowniach polskich: *A* i *B*. Doświadczenia polegały na prowadzeniu fabryki przez czas jakiś (w cukrowni *A* ok. 12 dni) przy *zwykłym* sposobie defekacji z użyciem t. zw. *dużej* dawki *CaO* (w cukrowni *A*—1,7%, w cukrowni *B*—2,0%), a następnie przez takiż mniej więcej czas—przy zastosowaniu sposobu Teatini'ego z użyciem t. zw. *małej* dawki wapna (1,2% i 1,1%).

[1]) Prof. K. Smoleński. Oczyszczanie soków w cukrowniach polskich. Gazeta Cukrownicza, tom 68, 1931 r., str. 275 oraz Prace niniejsze III.

Zanim przejdziemy do samego sprawozdania, chcemy podzielić się z czytelnikami pewnemi ogólnemi myślami, dotyczącemi wykonywania porównawczych doświadczeń technologicznych na warsztacie fabrycznym. Zawsze byliśmy zdania, że warsztat fabryczny źle nadaje się do ściślejszego rozwiązywania zagadnień technologicznych z powodu trudności utrzymania przez dłuższy czas niezmiennemi wszystkich tak licznych w fabryce czynników, oprócz jednego zmiennego, którego wpływ badamy. Trudności te występują ze zdwojoną siłą przy badaniu na warsztacie fabrycznym nowych sposobów oczyszczania soków. Prawidłowa ocena nowego sposobu wykonania defekacji wymaga zbadania roboty na wszystkich stacjach fabrycznych od defekacji do melasu włącznie, albowiem na każdej z tych stacyj wystąpić mogą wady czy zalety nowego sposobu. Przy przyjętym powszechnie w cukrowniach naszych trybie roboty, mączki ostatnich rzutów zostają zawrócone do fabrykacji w postaci t. zw. klarówek. Sposób wykonania defekacji może się odbić na jakości mączek, a przez zawracanie otrzymanych z nich klarówek — także na jakości produktów. Wyłuszczone przyczyny każą dla prawidłowej oceny nowego sposobu defekacji prowadzić doświadczenie tak długo, ażeby po doczekaniu się mączek ostatniego rzutu, pochodzących z soków, oczyszczonych nowym sposobem, pracować jeszcze nowym sposobem póty, póki nie otrzymamy znów mączek ostatniego rzutu i melasu z soków, do których dodano nowe klarówki, a dla pewności przedłużyć jeszcze doświadczenie o dni kilka. Tak wykonane doświadczenie wymaga conajmniej 10 — 12 dni. Przez cały ten czas robota na wszystkich stacjach (oprócz defekacji) ma być prowadzona w ściśle jednakowy sposób, a mianowicie w taki, w jaki fabryka prowadzona była w okresie porównawczego stosowania zwykłego sposobu oczyszczania. Każdy zgodzi się z nami, że takiemu ideałowi nie jest w stanie zadosyćuczynić najlepiej nawet prowadzona cukrownia: Poza tem wchodzi w grę bardzo ważny czynnik, którego przy dłużej trwających doświadczeniach nie sposób jest utrzymać niezmiennym: jakość buraka i soku surowego.

Półtoramiesięczne doświadczenie w fabrykach *A* i *B* raz jeszcze nauczyło nas, jak wielkie trudności napotyka się przy doświadczeniach fabrycznych i jak dużo jest czynników, których nie sposób jest utrzymać w karbach, albo choćby poznać dostatecznie.

Jest nam przyjemnie w tem miejscu zaznaczyć, że w wykonaniu doświadczeń fabrycznych przyjmował razem z nami udział w obydwu cukrowniach p. inżynier St. Moliński, adjunkt Politechniki Lwowskiej. Jego niestrudzonej energji, łączącej wiedzę teoretyczną z praktyczną znajomością cukrownictwa, dużo zawdzięczamy, szczególnie w sprawie poprawienia roboty błotniarek w cukrowni *A*. Niech nam wolno będzie i na tem miejscu podziękować mu za jego cenną pomoc, bez której doświadczenia nasze dużoby straciły na wartości.

1. Krótka charakterystyka cukrowni *A* i *B*.

Cukrownia A zespolona jest z dużą rafinerją i przerabia cały swój cukier biały na rafinadę. Wobec tego cukrownia nie dąży do otrzymywania kryształu wyższej jakości i pracuje z mniejszą od wielu innych cukrowni dawką wapna na saturacji I, mianowicie stosując 1,7—1,8% CaO na buraki.

Cukrownia posiada wyborowy personel, dobrą kontrolę chemiczną i dobrze przeprowadzone metody postępowania na poszczególnych stacjach. Posiada też dobrze wykwalifikowanych majstrów i robotników. Wszystkie te czynniki były nam, oczywiście, bardzo pomocne w wykonywanych doświadczeniach.

Przerób dobowy wynosi około 9000 *q*. Maszyny, aparaty i urządzenia poszczególnych stacyj fabryka ta posiada niejednolite: niektóre stacje urządzone są wzorowo i po współczesnemu, inne — pozostały w postaci przestarzałej. Do tych ostatnich należy np. stacja błotniarek. Cukrownia posiada błotniarki trzech typów.

1) 4 sztuki Krooga duże, 800×800 *mm*, liczba ram — $n = 33 — 35$, grubość ram — $e = 30$ *mm*;

2) 5 sztuk Krooga małe, 565×565 *mm*, liczba ram — $n = 29 — 33$, grubość ram — $e = 25$ *mm*;

3) 2 sztuki Abrahama, 800×800 *mm*, liczba ram — $n = 36$, grubość ram — $e = 45$ *mm*.

Łatwo zrozumieć, że taka różnorodność typów błotniarek, a w szczególe różna grubość ram, sprawiała dużo zamieszania, kiedy, po przejściu na nowy sposób, bieg cedzenia i wysładzania na błotniarkach stał się odmienny od wyrobionego szablonu.

Dodać tu też trzeba, że błotniarki w cukrowni *A* *nie* posiadają zwykłego urządzenia do wyładowania błota, t. j nie posiadają leja pod ramami, lecz — zwykłą podłogę. Wyładowanie błotniarek małych odbywa się ręcznie w ten sposób, że robotnicy ramę z błotem przenoszą zręcznym ruchem ponad błotniarką i, wyrzuciwszy błoto do stojącego obok wózka, stawiają ramę zpowrotem na miejsce. Łatwo zrozumieć, że taki akrobatyczny „chwyt" możliwy jest do wykonania (bez wypadnięcia błota po drodze) tylko z błotem szczelnie wypełniającem błotniarkę i zupełnie suchem. Na stacji błotniarek panuje nieznośne gorąco (jak zresztą w większości fabryk), co utrudnia dłuższy pobyt i kontrolę roboty.

Klarówka dodawana jest do soku półgęstego, poczem zachodzi siarkowanie. Na klarówkę, oprócz mączek II i III rzutu, idzie pewna ilość ostatnich mączek z rafinerji. Te ostatnie mączki, jako zawierające stale cukier przemieniony, wywołują zwiększenie pociemnienia soku gęstego i cukrzyc.

Odciek od cukrzycy I dzielony jest na gorszy (idzie na cukrzycę II) i lepszy, który częściowo wgotowywany jest do cukrzycy I. Cukier biały zabielany jest małą ilością wody (bez ultramaryny) i parą. Mączkę II afinuje się małą ilością wody. Mączki III nie afinuje się; między płaszcz i bęben wpuszcza się parę.

Cukrownia B przerabia, podobnie jak cukrownia *A*, około 9000 *q*. Wyrabia cukier biały konsumcyjny i miała opinję fabryki, produkującej bardzo ładny kryształ biały; ta właśnie renoma była główną przyczyną, dla której, po wykonaniu doświadczeń w cukrowni *A*, przenieśliśmy się do cukrowni *B*.

Urządzenia maszyn i aparatów posiada cukrownia *B* dość dobre. Robota—wyciągnięta, dobra.

Klarówka z mączek II i III rzutu zawracana jest na II saturację. Odcieki od cukrzycy I gotowane są na cukrzycę II. Mączki nie są afinowane.

2. Czas wykonania i trwanie doświadczeń.

W cukrowni A: sposób zwykły prowadzony był pod naszą kontrolą od 28 października do 9 listopada, a więc w przeciągu 13 dób. (Kampanja była rozpoczęta 16.X). Sposób Teatini'ego stosowany był od 10 listopada do 20 listopada, w przeciągu 11 dób, a więc przez okres czasu, wystarczający, ażeby otrzymać całkowity obraz roboty, według nowego sposobu, ustalonej na wszystkich stacjach.

Pogody przez cały czas (od 28.X do 20.XI) były dobre i naogół dość jeszcze ciepłe. Buraki znajdowały się w dobrym stanie i w czasie trwania doświadczeń nie uległy widocznej zmianie, jednakże nie ulega kwestji, że przez te kilka tygodni, które dzieliły początek doświadczeń według starego i według nowego sposobu, buraki i soki surowe uległy pewnej zmianie na gorsze.

W cukrowni B: doświadczenia były wykonane później i przypadły na ostatnie dni listopada i na początek grudnia; trwały o wiele krócej, niż w cukrowni *A*. Mamy w tej cukrowni kontrolę nad 3 okresami:

1) Sposób zwykły, *przed* Teatini'm, 24.XI—27.XI — $3^1/_2$ doby;
2) Sposób Teatini'ego, 27.XI—3.XII — $5^1/_2$ doby;
3) Sposób zwykły *po* Teatini'm, 4.XII—7.XII, $3^1/_2$ doby.

Od 27 listopada rozpoczęły się silne mrozy, które w dniu 30.XI doszły do —9,3° (według posiadanych przez nas danych Kutnowskiej Stacji Meteorologicznej) przy silnym wschodnim wietrze (do 12 *m/sek.*).

Buraki w tym późniejszym okresie kampanji były już, z natury rzeczy, w stanie nieco „ruszonym"; silne mrozy, w czasie których przypadło wypróbowanie sposobu Teatini'ego, spowodowały pewne nadmarznięcie buraków i pogorszenie jakości soku dyfuzyjnego i soków oczyszczonych, jak to dalej szczegółowo będzie udowodnione.

Cukrownia A.

3. Czynności przygotowawcze.

1) *Odmierzanie ciekłego SO_2* wykonywane było przy użyciu oryginalnych sulfitometrów prof. Teatini'ego, łaskawie nam przez niego do celów doświadczalnych wypożyczonych. Sulfitometry, z powodów t. zw. niezależnych, nadeszły późno, przed samem rozpoczęciem doświadczeń i nie mogły być zawczasu należycie wypróbowane. Wykonanie ich i wykończenie (robota pewnej belgijskiej firmy) pozostawiały dużo do życzenia i mieliśmy z niemi początkowo sporo kłopotu z racji różnych przypadłości (przepuszczanie SO_2, zacinanie się kranów, pęknięcie rączki, zrywanie śrub, trudności przy smarowaniu); później przy pomocy miejscowych ślusarzy doprowadziliśmy je do porządku.

Butle, zawierające ciekły SO_2 (w ilości około 100 *kg* netto), ustawiliśmy znacznie wyżej, aniżeli sulfitometry, umieszczone tuż nad defekatorami; ponieważ chodziło nam o pobieranie *ciekłego SO_2*, więc butle ustawione zostały pochyło, zaopatrzonemi w wentyle główkami do dołu. Staranne wykonanie przewodu, prowadzącego ciekły SO_2 od butli do sulfitometrów, sprawiło, iż nie mieliśmy z nim jako też z butlami żadnego kłopotu. Jako zawory, łączące przewód z poszczególnemi sulfitometrami, użyliśmy zwykłe wentyliki grzybkowe; pomimo starannego przyszlifowania i silnego przyciągania nie mogliśmy osiągnąć dobrej ich szczelności, co powodowało pewną bezużyteczną stratę SO_2.

Cylindry sulfitometrów (wykonane z grubościennego szkła pyrexowego), posiadające ogólną pojemność około 2 *l*, wymierzyliśmy i zaopatrzyliśmy w skalę; odmierzaliśmy zwykle po 0,5 *l* na jeden defekator, co według naszych obliczeń odpowiadać miało około 0,015% SO_2.

W pomieszczeniu defekatorów panowała dość wysoka temperatura, wskutek tego przy wpuszczaniu ciekłego SO_2 do ciepłego sulfitometru pierwsze jego ilości wyparowywały, przez co dopiero następowało ochłodzenie szklanego cylindra i możność nabrania ciekłego SO_2. Zaradziliśmy częściowo odparowywaniu SO_2 przez obszycie sulfitometru izolującą warstwą wojłoku (z pozostawieniem szczeliny do mierzenia SO_2).

2) *Barboterek do rozprowadzania SO_2* w soku defekowanym wykonany był (z rurki żelaznej, zaopatrzonej w drobne otworki) na prędce i ustawiony bez szczególnej staranności. Nie jest wykluczone, że przy raptownem wlewaniu się ciekłego SO_2 z sulfitometra trafiał on do soku przez nieliczne otworki na wąskim odcinku barbotera i chwilowo zakwaszał sok, sąsiadujący z temi otworkami; mogło to stać się tem łatwiej, że mieszanie zawartości defekatorów było w cukrowni *A* niezbyt energiczne. Zakwaszenie soku w temperaturze około 80° mogło powodować pewną inwersję sacharozy. Na tę sprawę zwrócił naszą uwagę prof. Teatini już po kampanji, nadesłał nam też wtedy rysunki, podające szczegółowo konstrukcję barboterka i jego umocowanie. Rura, łącząca sulfitometr z barboterkiem, na rysunkach prof. Teatini'ego umieszczona jest nazewnątrz, z boku defekatora; w naszych doświadczeniach—wewnątrz defekatora, a więc przy wlewaniu ciekłego SO_2 trafiał on do rury, zanurzonej w gorącym (80°) soku; to też sądzimy, że w naszych doświadczeniach ciekły SO_2 jeszcze przed zetknięciem się z sokiem przechodził w stan gazowy. Według rysunków prf. Teatini'ego rura, doprowadzająca SO_2, i barboter wykonane są z ołowiu; w naszych próbach—były one żelazne.

3) *Miernik do dokładnego odmierzania mleka wapiennego* ustawiliśmy nowy. Ze względu na konieczność zupełnie dokładnego odmierzania ilości potrzebnego *CaO* z błędem, nie przekraczającym 0,05—0,1% *CaO* (licząc na buraki), czyli około 2—3 *l* mleka na defekator, należało posiadać miernik dokładnie wyskalowany, raczej wysoki lecz o niedużej średnicy, w postaci walca ze stożkowem dnem i z dolnym wylewem; należy go często oglądać wewnątrz, ażeby się przekonać, czy nie utworzyły się osady, i w razie potrzeby niezwłocznie oczyścić.

4) *Wskaźniki* czyli znaki, potrzebne do pozostawiania w defekatorze określonej ilości (np. $^1/_5$ ogólnej pojemności) zdefekowanego soku i do nabierania odpowiedniej ogólnej ilości soku, muszą być umieszczone na właściwej wysokości i być dobrze widoczne.

Od prawidłowego odmierzania ilości pozostawianego soku i nabierania potrzebnej ogólnej ilości soku zależy prawidłowe wymierzenie wstępnej dawki wapna, potrzebnej do osiągnięcia prawidłowego *pH*. Po wykonaniu odpowiednich obliczeń pomalowaliśmy jedno z dolnych skrzydeł mieszadła na jaskrawo czerwony kolor dla oznaczenia poziomu, do którego należało spuszczać sok. U góry defektora umocowaliśmy palec, wskazujący poziom, do którego należało nabierać sok.

4. Wstępne doświadczenia laboratoryjne i kontrola defekacji.

Oznaczenie wstępnej dawki wapna. W chwili, kiedy rozpoczynaliśmy doświadczenia fabryczne w cukrowni *A*, prace Vondrak'a i Spen-

gler'a, dotyczące najlepszych warunków wykonania defekacji wstępnej, nie były jeszcze znane; przy ustaleniu warunków wykonania defekacji wzorowaliśmy się głównie na przykładzie zwiedzonej przez nas w poprzednim roku cukrowni w Hougaerde, kierowanej przez prof. Teatini'ego, oraz na podanej nam wtedy przez niego wielkości *pH* po defekacji wstępnej, która miała wynosić 10—11.

Ażeby oznaczyć, przy jakiej dawce wapna osiągniemy potrzebne *pH*, wykonaliśmy kilka seryj pomiarów, w których do określonej ilości gorącego soku dyfuzyjnego dodawaliśmy różne ilości *CaO* w postaci mleka wapiennego (o ściśle znanej zawartości *CaO*), a mianowicie od 0,07 do 0,30% *CaO*; po wymieszaniu i staniu przez czas pewien odcedzaliśmy część soku i oznaczaliśmy w przesączu: zwykłą alkaliczność oraz *pH*, to ostatnie ścisłą metodą potencjometryczną. Jednocześnie mierzyliśmy szybkość osiadania strątu, wywołanego przez dodanie wapna, rozumiejąc, iż przy pewnej dawce wapna (przy pewnem *pH* soku) koloidy będą najlepiej skoagulowane i wtedy najszybciej będą osiadać [1]).

Wyniki naszych pomiarów uwidocznione są w tablicy II.

TABLICA II.

Zależność alkaliczności i pH od ilości CaO użytego na defekacji wstępnej.

% *Ca O*, *g*/100 *cm*³	Doświadczenie *a*		Doświadczenie *b*
	Alkaliczność	*pH*	*pH*
0,07	0,021	9,57	—
0,10	0,034	9,96	10,31
0,15	0,057	10,27	10,96
0,20	0,088	11,04	11,25
0,25	0,129	11,24	11,43
0,30	0,172	11,40	11,55

Znaleziona zależność *pH* od alkaliczności jest mniej więcej taka sama, jak znaleziona przez nas dawniej dla soków na I saturacji [2]).

[1]) Podobną metodę stosowali w swych pracach zarówno Vondrak jak Spengler, z tą różnicą, że pierwszy mierzył osiadanie soku ostatecznie zdefekowanego, drugi—soku odsaturowanego. Obydwaj dochodzą do wniosku, że pomiar szybkości osiadania daje pewną podstawę do wnioskowania o koagulacji koloidów i zależnej od niej szybkości cedzenia: soki najszybciej osiadające najlepiej się też dają cedzić.

[2]) Prof. K. Smoleński: Alkaliczność i *pH* przy saturowaniu soków. Gazeta Cukrownicza, tom **69**, 1931 r., str. 391 oraz Prace niniejsze XLI.

Pomiary szybkości osiadania doprowadziły do wniosku, że koagulacja koloidów najlepiej zachodzi przy dawce wapna około 0,20% *CaO*, której odpowiada *pH* około 11,0 i alkaliczność około 0,09. Są to te same *pH* i alkaliczność, które stosowane są na saturacji I.

Przy niskich dawkach wapna (0,07 i 0,10%) zawarte w soku koloidy nie są jeszcze dostatecznie skoagulowane, sok pozostaje mętny i zabarwiony. Dopiero dawka ok. 0,20% powoduje dostateczne sklarowanie soku.

Kontrola defekacji. Dla dokładnego dozowania ilości dodawanego wapna, co było szczególnie ważnem przy sposobie Teatini'ego, okazało się rzeczą niezbędną kontrolowanie mleka wapiennego. Oznaczanie stopni *Bé* w normalnej temperaturze daje możność znalezienia z tablic Blattner'a zawartości *CaO g/l*. Jednakże oznaczenie takie jest mało dokładne i musi być co pewien czas kontrolowane przez mianowanie 25 cm^3 fenolowego roztworu mleka wapiennego $\frac{n}{1}$ kwasem solnym; ten fenolowy roztwór mleka wapiennego przygotowuje się przez skłócenie 25 cm^3 mleka wapiennego z 10% owym roztworem fenolu i doprowadzenie roztworu do 250 cm^3 tymże 10%-owym roztworem fenolu.

Przy tej samej gęstości, np. 20° *Bé*, rzeczywista zawartość wapna ulegała dość znacznym wahaniom, np. 176 *g/l* i 201 *g/l*. Zależy to od różnego stosunku ilości wysłodów i wody, użytych na lasowanie wapna.

Oznaczanie zawartości *CaO* w soku zdefekowanym wykonywaliśmy przedewszystkiem stale (biorąc próbki co 2—3-ci defekator), na miejscu, stosując alkalimetr Kappus'a i normalny kwas: 10 cm^3 soku mianowano tym kwasem wobec fenoloftaleiny. W próbce zaś zbieranej oznaczano co parę godzin zawartość *CaO* w laboratorjum, stosując dokładniejszą metodę fenolową. Przy sposobie Teatini'ego używaliśmy na defekacji dwa „Kappusy": jeden z $\frac{n}{10}$ kwasem do oznaczania alkaliczności po defekacji wstępnej i drugi z $\frac{n}{1}$ kwasem do oznaczania zawartości *CaO* po defekacji głównej.

Obliczanie zużycia wapna na przerobione buraki.

Sposób przeliczania zawartości *CaO*, znalezionego w zdefekowanym soku, na zużycie wapna na buraki został przez nas już dawniej podany[1]). Obecnie podajemy wzór algebraiczny, który stosowaliśmy do przeliczeń w naszych doświadczeniach:

$$x = \frac{a}{100}\left[\frac{A}{d} + \frac{p}{\gamma}\right] + 0{,}05\,;$$

we wzorze tym:
- x — oznacza zużycie *CaO* w %-ach na buraki;
- a — zawartość *CaO* w soku zdefekowanym, wyrażoną w *g*/100 cm^3;
- A — odciąg soku dyfuzyjnego (w %-ach wagowych na buraki);
- d — ciężar właściwy soku dyfuzyjnego;
- p — przybliżony % *CaO*, dawanego na buraki;
- γ — zawartość *CaO* w mleku wapiennem, *g/l*.

[1]) Prof. K. Smoleński. O konieczności stałego oznaczania *CaO* w soku defekowanym. Gaz. Cukr., **62**, 1928 r., str. 1.

CaO we wzorze tym oznacza wolny tlenek wapnia; dla przeliczenia na przeciętnie dobre wapno techniczne (o zawartości 90% *CaO*) należy *x* pomnożyć przez 1,1[1]).

5. Sposób wykonania defekacji: zwykłej i sposobem Teatini'ego.

Liczba defekatorów czynnych — trzy, każdy o pojemności roboczej 63 *hl*. Nabieranie mleka wapiennego — z góry, soku dyfuzyjnego — na wysokości ok. 1800 *mm* od dna defekatora; spuszczanie soku zdefekowanego — dołem. Defekator zaopatrzony jest w mieszadło o skośnie ustawionych, względnie szerokich skrzydłach; liczba obrotów mieszadła 18 na minutę.

Sok dyfuzyjny przychodził na defekację, zagrzany w zagrzewaczach do 75 — 80°; jednakże w pewnych momentach (czyszczenie rurek jednego z zagrzewaczy) sok przychodził zimniejszy, np. o temperaturze 65 — 70°. Defekatory posiadały powierzchnię ogrzewalną do dogrzewania zbyt zimnego soku, ale powierzchnia ta zarastała osadem i soku nie można było często dogrzać do 80°. Przy równej robocie i przerobie dobowym 8 800 *q* buraków, wypadało ok. 157 zrobionych defekatorów i czas roboty jednego defekatora wynosił ok. 21 — 23 min. Rozchód *CaO* w okresie naszych badań wynosił ok. 1,7 — 1,8% na buraki.

Przy sposobie Teatini'ego, opierając się na wyżej opisanych naszych doświadczeniach laboratoryjnych, starano się stosować dawkę wstępną około 0,20% *CaO*. Ponieważ po defekacji głównej zawartość *CaO* wynosiła około 1,1% *CaO* (*g*/100 *cm*³), więc przy spuszczaniu soku pozostawiano w defekatorze około piątej części jego pojemności roboczej. Starano się przytem, ażeby alkaliczność soku po defekacji wstępnej wynosiła około 0,08 — 0,10 *g CaO*/100 *cm*³; po dodaniu SO_2 alkaliczność nieco spadała (o około 0,05).

Tak prowadzono robotę przez pierwsze 5 — 6 dni. Przez następne 5 dni stosowano zwiększoną dawkę wstępną wapna, pozostawiając w defekatorze około czwartej części jego pojemności roboczej. Alkaliczność po defekacji wstępnej wynosiła wtedy około 0,20. Dziś, kiedy znane nam są wyniki badań Vondrak'a i Spengler'a, z których wynika, że alkaliczność po defekacji wstępnej winna być taka, jaką utrzymujemy na saturacji I, — myślimy, że w drugim okresie roboty sposobem Teatini'ego stosowaliśmy zbyt wysoką alkaliczność, powodując przez to, prawdopodobnie, nieco wolniejsze cedzenie soku i zwiększenie zabarwienia. Próbki soków i produktów do zbadania w C. L. C. pobrano właśnie w tych ostatnich 5 dniach.

W czasie doświadczeń zrobiono spostrzeżenie, że jeżeli soki na defekacji są zimniejsze (poniżej 75°), to błoto otrzymuje się gorsze i cedzenie zachodzi wolniej. Spostrzeżenie to byłoby zgodne z wynikami badań Vondrak'a. Ogólna ilość wapna, użytego przy sposobie Teatini'ego, wyniosła przeciętnie około 1,2% *CaO* na buraki.

Ilość ciekłego SO_2, użytego na defekacji wstępnej, oznaczano, ważąc butle z SO_2. Wynosiła ona około 150 *kg* na dobę czyli około 0,016% na buraki.

---

[1]) Podajemy też wyprowadzony przez nas dokładniejszy wzór do obliczania zużycia wapna, nie wymagający znajomości *p*:

$$x = \frac{A \cdot a \cdot \gamma}{d\,(100\gamma - a)} + 0{,}05.$$

Wykonanie roboty według nowego sposobu, po pewnem przyzwyczajeniu się robotników, nie przedstawiało trudności. Wymaga ona jednak dużej uwagi i stałej kontroli zarówno doraźnej na miejscu, jako też laboratoryjnej.

6. Bieg pracy na dalszych stacjach.

1) *Saturacja* szła zupełnie normalnie, ale — z powodu użycia mniejszej ilości wapna — kończyła się szybciej. Czas roboty jednego saturatora wynosił:

Nabieranie kotła	$6\frac{1}{2}$ —	7 min.,
Gazowanie	$3\frac{1}{2}$ —	$4\frac{1}{2}$ min.
Schodzenie soku	7 —	8 min.
Razem	17 —	20 min.

Majstrowie na saturacji w cukrowni *A* bardzo prędko nauczyli się rozpoznawać koniec saturacji według zwykłej próby. Utrzymywano alkaliczność taką samą, jak przy zwykłej robocie, t. j. około 0,065.

2) *Błotniarki* — ich liczba i typy opisane już były wyżej. Ogólna powierzchnia cedząca wynosi 364 m^2, co daje (w okresie roboty sposobem Teatini'ego) 38,7 m^2 na 1000 *q* przerobionych buraków. Jest to ilość nieco mniejsza od posiadanej przez większość cukrowni przy zwykłej robocie.

Wyżej już były wskazane niedogodności, wynikające z posiadania przez cukrownię *A* aż trzech typów błotniarek, o różnej grubości ram, a także opisany był specjalny sposób wyładowania błota, stosowany z powodu braku leja pod błotniarkami. Przy zwykłej robocie ciśnienie soku wynosiło około 2 atm. (na głównej rurze, prowadzącej sok na błotniarki). Cedzenie soku (na dużych błotniarkach Krooga) trwało około 70 min., przemywanie około 30 min. Zawartość cukru w błocie, według dziennika laboratoryjnego, wynosiła przeciętnie 1,2%; według naszych sporadycznych oznaczeń — nieco więcej: 1,5 — 2,0%. Temperatura soku, idącego na błotniarki — około 80°, ale dość często — niżej (kiedy na defekację szedł niedogrzany sok); temperatura wody na przemywanie — około 80°. Ilość wysłodów — około 200 — 250%.

Po rozpoczęciu roboty według Teatini'ego czas napełnienia błotniarki ,z natury rzeczy, przy użyciu mniejszej ilości wapna, przedłużył się (do około $1\frac{1}{2}$ — 2 godz.), a ciśnienie soku spadło do 1 — $1\frac{1}{2}$ atm. Robotnicy, nie orjentując się w zmianie warunków cedzenia, zaczęli nieco przedwcześnie wyładowywać błotniarki; błoto, aczkolwiek dobre ze zwykłego punktu widzenia, okazało się niedostatecznie suchem dla możności wykonania owej wyżej opisanej „sztuki" przenoszenia ramy wraz z błotem. W warunkach pracy w cukrowni *A* sprawiało to przykrość robotnikom, którzy musieli spadające z ram na podłogę błoto, przerzucać łopatami do wózka. Wtedy, pragnąc jak najprędzej otrzymać zupełnie suche błoto, zaproponowaliśmy (jak dziś myślimy, niepotrzebnie) podwyższenie ciśnienia soku do 3 atm. i wytrzymanie dostatecznego czasu cedzenia. Po pewnym czasie robotnicy nauczyli się odpowiednio napełniać ramy: błoto było tak suche i tak szczelnie napełniało ramy, iż można było przerzucać ramy wraz z błotem nad błotniarką tak samo, jak przy zwykłej robocie. Otrzymywane błoto, nawet z najgrubszych ram, było tak samo zwarte, twarde i dobrze odstające od serwet, jak przy zwykłym sposobie, ale nieco ciemniej zabarwione (mniejsza ilość $CaCO_3$), posiadało nieco inną budowę i było bardziej

ściśliwe. Ciśnienie soku pozostawiono 3 atm. Cedzenie soku aż do końca prób szło cały czas normalnie, tak jak przy zwykłej robocie. W ten sposób po raz pierwszy na polskim gruncie widzieliśmy normalny bieg błotniarek przy użyciu zaledwie 1,1 — 1,2% *CaO* na buraki.

Po pewnym jednak czasie roboty tym systemem okazało się, iż pomimo, że cedzenie szło normalnie i wygląd błota był dobry, błoto w większości przypadków było niedostatecznie wysłodzone: pomimo przemycia na niski Bx wysłodów (około 2° Bx) zawartość cukru wynosiła 4 — 5% i więcej. Ciśnienie wody przemywającej wynosiło 1,5 — 2,0 atm.

Bliższe zbadanie sprawy wykazało, że woda znajdowała w pewnych częściach plastra błota wolniejsze przejścia i przechodziła głównie przez nie, pozostawiając inne części plastra nieprzemyte. Na powierzchni plastra, szczególnie wyraźnie od strony wyjścia wysłodów, występował wzorzysty rysunek, składający się z ciemnych plam na jaśniejszem tle. Ciemne plamy okazały się prawie zupełnie nieprzemytemi, np.:

„ciemne" plamy	zawierały około	8,0%	cukru,
„jasne" miejsca	„	0,5—2,0%	„

Ciemne zaś miejsca:

od strony wejścia wody	zawierały	0,4%	cukru,
w środku plastra	„	3,2%	„
od strony wyjścia wody	„	9,0%	„

Po wielu różnych próbach poprawienia wysładzania, które przeważnie nie przynosiły żadnej korzyści (a pochłonęły całkowicie naszą energję na przeciąg dni kilku), osiągnęliśmy wreszcie poprawę przez obniżenie ciśnienia soku do ok. 2,5 atm., i podwyższenie ciśnienia wody do ok. 3—3,5 atm. Przeciętna zawartość cukru w błocie z całego okresu sposobu Teatini'ego wyniosła (według dziennika laboratoryjnego) 3,3%; w ostatnich dniach była niższa i wynosiła ok. 2%.

Trudności, jakie napotkaliśmy w cukrowni *A* przy wysładzaniu błota, przypisujemy nadmiernemu napełnianiu ram błotem pod wysokiem ciśnieniem w celu umożliwienia przenoszenia ram z błotem. W cukrowni *B*, w której nie było potrzeby nadmiernie ścisłego zapełniania ram błotem, nie napotkaliśmy przy wysładzaniu żadnych trudności.

3) *Wyparka*, czterodziałowa z działem zerowym, posiada ogółem 1360 m^2, co daje (w okresie sposobu Teatini'ego) 144 m^2 na 1000 *q* buraków. Jest to powierzchnia ogrzewalna dość skąpo wymierzona w porównaniu z większością naszych cukrowni.

Wyparka nie była wygotowywana od początku kampanji (16.X), a więc pracowała bez wygotowania:

przed Teatini'm	25 dni,
w okresie Teatini'ego	11 „
po Teatini'm	2 „
Razem	38 dni.

Przez cały czas pracy sposobem Teatini'ego otrzymywano sok gęsty o wysokim Bx; według dziennika laboratoryjnego:

okres zwykłej roboty (przed T.)	65,5° Bx,
okres sposobu Teatini'ego	65,0° Bx.

Jednocześnie w okresie Teatini'ego przerób był zwiększony o 7%. Wnioskujemy z tego, że przy sposobie Teatini'ego soki zagęszczają się dobrze i nie powodują zwiększonego zarastania powierzchni osadem.

Pienienia się soków ani żadnych innych niepożądanych objawów nie zauważono.

4) *Warniki.* Według opinji wielokrotnie wypowiadanej przez gotowaczy zarówno I jak i dalszych cukrzyc, gotowanie przy sposobie Teatini'ego idzie łatwiej i lepiej: „sok ma mniej kleju", gotuje się „prędzej", „bierze mniej pary".

Nie przypisując decydującego znaczenia tej opinji gotowaczy, zwracamy na nią uwagę, jako na zgodną z twierdzeniem prof. Teatini'ego i zasługującą na dalsze badanie.

Według ściślejszych naszych pomiarów gotowanie I cukrzycy przy sposobie Teatini'ego szło nieco prędzej, bo trwało około 4 godz., podczas kiedy przy zwykłym sposobie przedłużało się do 4½ i 5 godz.

5) *Wirownia.* Czas wirowania według pomiarów naszych był przy sposobie Teatini'ego taki sam lub nawet krótszy, jak przy zwykłym sposobie i wynosił:

dla cukrzycy I: 5—6 min. (przy zwykłym sposobie 6—7 min.).
„ II: około 5½—6½ min.
„ III: około 20—22 min.

6) *Rafinerja.* Otrzymany cukier biały, który z wyglądu nie różnił się niczem od otrzymywanego przy zwykłym sposobie, szedł bezpośrednio do rafinerji. Według opinji rafinera przerabiał się na rafinadę zupełnie normalnie.

A więc według obserwacyj naszych, zgodnych z opinją personelu technicznego cukrowni *A*, bieg fabryki przy stosowaniu sposobu Teatini'ego był na wszystkich stacjach (pomijając wysładzanie) zupełnie normalny, albo nawet nieco lepszy, aniżeli przy zwykłej robocie.

Przyczem użyto około 1,2% *CaO* zamiast około 1,7% *CaO*, czyli zaoszczędzono 0,5% *CaO*.

7. Porównawcze analizy soków i produktów otrzymanych zwykłym sposobem i sposobem Teatini'ego.

Mamy w posiadaniu i przedstawimy tutaj szczegółowe wyniki trzech rodzajów kontroli:

A) zwyklej kontroli fabrycznej, którą podajemy jako wyciąg z fabrycznego dziennika laboratoryjnego;

B) naszych analiz, wykonanych bezpośrednio w fabryce;

i *C*) szczegółowych analiz produktów, wykonanych w C. L. C. (Centralnem Laboratorjum Cukrowniczem); w wykonaniu tych analiz przyjęli udział pp. T. Pietrzykowski i A. Młynarski.

A. Dane z dziennika laboratoryjnego cukrowni *A*.

Dane te przedstawione są w Tablicy III a i III b.

Mamy tu przedewszystkiem przytoczony okres i czas stosowania danego sposobu. Z rubryki „przerób buraków na dobę" widzimy, że w okresie stosowania sposobu Teatini'ego przerób wzrósł o 550 *q*, czyli o 7%; należy też dodać, że przerób był przez cały czas bardzo równy.

Nie mamy dostatecznych danych, ażeby twierdzić, że zwiększenie przerobu należy przypisać sposobowi Teatini'ego, aczkolwiek jest to rzeczą możliwą. Zwiększenie przerobu w każdym razie dowodzi, że robota według Teatini'ego nie zatrzymała nawet na krótko żadnej ze stacyj fabrycznych. A trzeba tu dodać, że jak na przerób ok. 9500 *q* buraków (o zawartości 18,5% cukru) fabryka *A* posiada wszystkie prawie stacje dość skąpo wymierzone.

TABLICA IIIa

Dane z dziennika laboratoryjnego cukrowni A.

Okres	Dób	Sposób	Dobowy przerób *q*	Ck. w bur.	Sok dyfuzyjny		I sat. *Q*	II sat. *Q*	Półgęsty *Q*	Gęsty *Q*
					Bx	*Q*				
28/X—9/XI	13	Zwykły	8848	18,57	17,55	91,17	93,90	94,47	94,92	95,18
10/XI—20/XI	11	**Teatini**	9402	18,40	17,54	90,99	93,86	94,51	94,95	95,14
21/XI—22/XI		Zwykły		18,43	17,75	90,93	93,88	94,53	94,95	95,10

IIIb.

Sposób	Cukrzyca I		Cukrzyca II *Q*	Cukrzyca III *Q*	Odcieki od I cukrz.		Mączki		Melas *Q*
	Q	*CaO*			Gorszy *Q*	Lepszy *Q*	II *Q*	III *Q*	
Zwykły	94,93	0,028	89,78	79,5	88,6	90,9	96,1	93,4	61,7
Teatini	94,85	0,028	89,30	78,5	88,5	90,3	96,4	93,5	61,7

Spółczynnik czystości soku dyfuzyjnego w okresie Teatini'ego spadł o 0,2; wynik ten znalazł potwierdzenie w naszych analizach (patrz dalej!). Należy więc przyjąć, że jakość buraka i soku surowego w okresie Teatini'ego była już nieco gorsza, niż w okresie zwykłego sposobu, jak tego zresztą należało się spodziewać wobec tego, że sposób Teatini'ego stosowany był o parę tygodni później, niż zwykły.

Spółczynniki czystości: soku I saturacji, soku II saturacji, soków półgęstego i gęstego, według dziennika, nie uległy w okresie Teatini'ego żadnej zmianie. Inne dane dla tych soków, np. alkaliczności, również nie uległy zmianie.

Również czystości: cukrzyc I, II i III, odcieków, mączek i melasu pozostały prawie bez zmiany.

Na zasadzie więc zwykłych oznaczeń analitycznych, wykonywanych w laboratorjum fabrycznem, soki i produkty, otrzymane sposobem Teatini'ego były tak samo dobre jak przy zwykłym sposobie.

Cukier biały, jak o tem już wspomnieliśmy, był „na oko" taki sam jak przy zwykłym sposobie.

B. Nasze analizy, wykonane w fabryce.

Wyniki ich podane są w Tablicy IV.

Spółczynnik czystości soku dyfuzyjnego z okresu Teatini'ego jest o 0,3 niższy, niż przy zwykłym sposobie. Potwierdza to wypowiedzianą wyżej myśl, że w okresie Teatini'ego soki surowe były już nieco gorsze, niż w okresie zwykłej roboty.

TABLICA IV.

Nasze analizy wykonane w fabryce.

Cukrownia A.

Sposób	Sok dyfuz. Q	Ilość CaO		Sok I sat.			Sok II satur.		Sok półgęsty		Sok gęsty		Klarówka	
		sok zdef. $g/100\ cm^3$	% na bur.	Bx	Q	Zabarw.	Q	Zabarw.	Q	Zabarw.	Q	Zabarw.	Q	Zabarw.
Zwykły	91,3	1,44	1,67	17,1	94,0	5,4	94,7	6,0	94,6	12,8	95,2	23,6	95,4	39,4
Teatini	91,02	1,08	1,19	17,6	93,6	8,4	94,5	9,0 (+50%)	94,3	14,6 (+14%)	94,7	29,3 (+24%)	94,8	52,9 (+34%)

Rubryki następne podają ilość wapna, użytego na defekacji. Pierwsza rubryka oznacza zawartość CaO w soku zdefekowanym, w $g/100\ cm^3$, oznaczoną przez mianowanie według metody fenolowej. Następna rubryka podaje % CaO, użyty na buraki, obliczony z cyfr poprzedniej rubryki według wzoru, przytoczonego w jednym z poprzednich rozdziałów.

Według tych przeciętnych danych w okresie Teatini'ego stosowano ok. 1,2% CaO, a przy zwykłej robocie ok. 1,7%; oszczędność wapna wyniosła 0,5% CaO, czyli ok. 30%.

Spółczynniki czystości soków z okresu Teatini'ego są nieco niższe, niż z okresu zwykłej roboty; różnica, leżąca zresztą w granicach błędu, znajduje też wytłumaczenie w nieco niższej czystości soku surowego.

Zabarwienie jest dla soków Teatini'ego wyższe, aniżeli przy zwykłej robocie z większą ilością wapna, co zgadza się z wynikami laboratoryjnych doświadczeń Vondrak'a oraz Spengler'a. Różnica wynosi dla soku rzadkiego 3° St., czyli + 50%. Ale w soku półgęstym (przed dodaniem klarówki) różnica jest znacznie mniejsza, wynosząc 1,8° St. na 12,8°, czyli + 14%. Zgadza się to z opinją prof. Teatini'ego, który przyznając, że soki rzadkie, otrzymane jego metodą przy użyciu

małej ilości wapna, zabarwione są silniej, aniżeli soki, otrzymane zwykłą metodą przy użyciu większej ilości wapna, twierdzi jednak, że po przejściu przez wyparkę soki jego zabarwione są prawie tak samo jak zwykłe, t. j. że soki jego mniej ciemnieją w wyparce. W naszym przypadku pociemnienie soku w wyparce (do soku półgęstego) wyniosło: dla zwykłego sposobu — 113%, dla Teatini'ego — 62%.

Różnica zabarwień dla soku gęstego jest znów nieco większa i wynosi + 24%, ale sok gęsty zawiera już klarówkę, a ta w okresie sposobu Teatini'ego miała znacznie większe zabarwienie, niż przy zwykłym sposobie.

C. Szczegółowe analizy produktów, wykonane w C. L. C.

Wyniki ich zestawione są w Tablicy Va i Vb.

Spółczynniki czystości w tych analizach oznaczone są: rzeczywiste — z suchej substancji, oznaczonej metodą suszenia; pozorne — według Brix'a, oznaczonego refraktometrycznie, w rozcieńczeniu wagowem 1 : 1 dla soków półgęstych, gęstych i klarówek i w rozcieńczeniu 26 *g*/100 *cm*³ dla cukrzyc, mączek i melasów.

Spółczynniki czystości w naszych analizach, wykonanych w fabryce, były pozorne, oznaczone według Brix'a areometrycznego, w rozcieńczeniu 26 *g*/100 *cm*³ dla soków półgęstych, gęstych i klarówek.

1) Spółczynniki czystości *soków półgęstego i gęstego* w okresie Teatini'ego, zarówno rzeczywiste jak pozorne, są nieco niższe, co zgadza się z wynikami naszych analiz, wykonanych w fabryce, i może być wytłumaczone, jak wyżej, niższą czystością soku surowego w okresie Teatini'ego.

Zawartość popiołu, oznaczona metodą konduktometryczną, jest w sokach z okresu Teatini'ego nieco wyższa, co znajduje się w związku z nieco większą zawartością *CaO* (oznaczoną roztworem mydła, według wskazówek Spengler'a).

Zawartość *CaO* (soli wapniowych) jest w sokach półgęstym i gęstym, a także, jak dalej zobaczymy, we wszystkich produktach z okresu sposobu Teatini'ego, zawsze parokrotnie wyższa, aniżeli przy zwykłej robocie. Jednakże, absolutna zawartość *CaO* w sokach Teatini'ego jest zawsze jeszcze nieznaczna, mniejsza, aniżeli w większości cukrowni przy zwykłej robocie.

Zabarwienie dla soków półgęstych (bez klarówki) jest prawie jednakowe dla soków Teatini'ego i zwykłych. Dla soków gęstych różnica na niekorzyść sposobu Teatini'ego jest znów większa, ale może to stać w związku z gorszą jakością klarówki w tym okresie.

2) *Cukrzyce.* Spółczynniki czystości dla wszystkich cukrzyc oznaczono, jako pozorne, według Brix'a refraktometrycznego roztworów o rozcieńczeniu wagowem 1 : 1. Wszystkie spółczynniki, znalezione tą metodą, wypadły wyższe, aniżeli przytoczone wyżej według dziennika laboratoryjnego fabrycznego (oznaczone według Brix'a areometrycznego roztworów 26 *g*/100 *cm*³).

Cukrzyca I z okresu Teatini'ego posiada nieco niższą czystość (o 0,4), aniżeli przy zwykłym sposobie, co znajduje się w związku z niższą czystością soku półgęstego i gęstego i może znaleźć wytłumaczenie w niższej czystości soku surowego.

Spółczynniki czystości cukrzyc II i III są w okresie Teatini'ego wyraźnie niższe (o 0,8 wzgl. 1,2), niż przy zwykłym sposobie. Można

TABLICA Va.

Analizy produktów, wykonane w C. L. C. *Cukrownia A.*

Sposób	Produkt	Q pozorny	Q rzeczyw.	Popiół	CaO mg	Alkal. mg	Subst. reduk. na 10 g mg Cu	Zabarw.
Zwykły	Sok półgęsty na 100 Bx	95,96	96,15	1,37	8	63	67	15,4
Teatini		95,56	95,57	1,43	53	56	77	16,4 (+7%)
Zwykły	Sok gęsty na 100 Bx	95,67	96,49	1,28	18	38	58	24,7
Teatini		95,30	96,10	1,34	46	38	72	30,8 (+25%)
Zwykły	Cukrzyca I na 100 Bx	97,14	—	1,06	19	15	43	29,8
Teatini		96,69	—	1,15	32	7	43	38,0 (+27%)
Zwykły	Cukrzyca II na 100 Bx	92,39	—	2,36	38	34	44	89
Teatini		91,61	—	2,67	74	29	55	119 (+32%)
Zwykły	Cukrzyca III na 100 Bx	81,7	—	6,39	107	—	58	260
Teatini		80,5	—	6,84	169	—	64	305 (+17%

TABLICA Vb.

Sposób	Produkt	Q poz.	Popiół	pH	Subst. reduk. mg	Zabarw.	CaO mg	Azot %
Zwykły	Mączka II na 100 Bx	98,4	0,74	8,6	42	26,0	—	—
Teatini		97,7	0,90	8,7	43	36,6 (+40%)	—	—
Zwykły	Mączka III na 100 Bx	94,7	2,07	9,2	42	73,7	—	—
Teatini		95,3	1,80	8,5	54	114,1 (+54%)	--	—
Zwykły	Melas na 100 Bx	63,5	11,83	9,3	34 (na 5 g)	462	119	2,22
Teatini		62,6	11,85	8,8	51 („)	649 (+40%)	317	2,18

to tłumaczyć większą zdolnością krystalizacyjną produktów Teatini'owskich, czyli niższą czystością odcieków od I i II cukrzycy.

Zawartość popiołu na 100 Bx w cukrzycach Teatini'owskich jest stale większa, co częściowo tłumaczy się niższą ich czystością, a częściowo — większą zawartością *CaO*.

Zabarwienie wszystkich trzech cukrzyc Teatini'owskich jest wyższe (przeciętnie o 25%), aniżeli zwykłych. Znajduje to częściowo usprawiedliwienie w niższej czystości cukrzyc z okresu Teatini'ego. Różnica zabarwień cukrzyc jest mniej więcej taka sama, jak soków gęstych. Różnica zabarwień cukrzyc spowodowana jest głównie różnicą w zabarwieniu soków gęstych, ta zaś ostatnia wynika głównie z różnicy zabarwienia klarówek, czyli mączek żółtych.

3) *Mączki i melas.* Mączki mają mało względnie różniące się spółczynniki czystości, b. znaczne natomiast różnice występują w zabarwieniu (40—50% na niekorzyść sposobu Teatini'ego). Klarówki z takich mączek przyczyniły się do zwiększenia zabarwienia soków gęstych.

Zauważyć tu można, że Teatini'owskie cukrzyce III posiadały niższą czystość i przerobione zostały tak, iż dały melas o niższej czystości: mączka żółta, otrzymana w tych warunkach, z natury rzeczy, będzie posiadała wyższe zabarwienie.

Do sprawy zabarwień powrócimy jeszcze parokrotnie w dalszym ciągu niniejszej pracy.

Melas, otrzymany przy sposobie Teatini'ego, posiada niższą czystość, co jeszcze raz pozwoliłoby wypowiedzieć przypuszczenie o większej zdolności krystalizacyjnej produktów Teatini'owskich.

Zawartości popiołu (oznaczonego przez spopielanie z H_2SO_4) i azotu, liczone na 100 Bx, są dla obydwu melasów prawie zupełnie jednakowe.

Zawartość *CaO* dla Teatini'owskiego melasu jest 2½ raza większa, ale — absolutnie biorąc — jest zawsze jeszcze nieznaczna.

Zabarwienie melasu Teatini'ego jest znacznie, bo o 40%, wyższe, aniżeli zwykłego. Zauważyć tu jednak trzeba, iż wyniki oznaczenia zabarwień w cukrzycach III, mączkach III i melasach zawierają w sobie jakąś sprzeczność: różnica zabarwień cukrzyc III wynosi tylko + 17% na niekorzyść Teatini'ego, mączek zaś i melasów — znacznie więcej (54% i 40%!); musi tu więc być ukryty błąd, prawdopodobnie w pobieraniu próbek.

Sprawa zabarwień produktów w cukrowni *A* komplikuje się przez zawracanie do fabrykacji surowej pewnej ilości ostatnich mączek rafinerskich: mączki te, jako zawierające cukier przemieniony, mogą powodować większe pociemnienie produktów. Nie możemy ręczyć, czy ilość i jakość klarowanych mączek rafinerskich była jednakowa w obydwu okresach fabrykacji.

Przy sposobności zauważamy, że *pH* melasu Teatini'owskiego było niższe, niż zwykłego, a zawartość substancyj redukujących nieco większa.

Cukry białe zostały szczegółowo zbadane; rezultaty oznaczeń popiołu i zabarwienia (które będą szczegółowo podane w dalszym ciągu niniejszej pracy) prowadzą do wniosku, iż między cukrem, otrzymanym przy robocie sposobem Teatini'ego i otrzymanym przy zwykłym sposobie — niema żadnej różnicy. Przytem obydwa cukry są zbliżone do gorszego (minimalnego) wzorca polskiego.

Cukrownia *B*.

Doświadczenia nasze w cukrowni *B* wykonane były zaraz po ukończeniu doświadczeń w cukrowni *A*, w ostatnich dniach listopada i w pierwszym tygodniu grudnia, a więc w późnym już okresie kampanji, kiedy materjał buraczany z natury rzeczy był już gorszy, niż ten, z którym mieliśmy do czynienia w cukrowni *A*. Dołączyła się do tego wspomniana już przez nas niepomyślna okoliczność, że w trakcie wykonywania naszych prób przyszły silne mrozy przy wschodnim wietrze, tak, że buraki uległy nadmarznięciu.

Do wykonania doświadczeń w cukrowni *B* popchnęła nas głównie fama, według której cukrownia ta wytwarzała wyborowy gatunek konsumcyjnego cukru białego, stosując przytem na saturacji I około 2,0—2,2% *CaO*, zawracając klarówkę aż na saturację II i nie zawracając zupełnie odcieków od cukrzycy I.

Sposób Teatini'ego w cukrowni *A*, według tamtoczesnej naszej opinji, zdał egzamin z wynikiem dobrym. Miał on jednak tutaj względnie łatwy zakres egzaminu; cukrownia *A* produkowała cukier biały niższego gatunku, przeznaczony do przerobu we własnej rafinerji; wobec tego, że cukrownia ta stosowała przy zwykłym sposobie 1,7% *CaO*, sposób Teatini'ego dawał oszczędność tylko 0,5% *CaO*.

Zachęceni względnie pomyślnym wynikiem prób w cukrowni *A*, zechcieliśmy poddać sposób Teatini'ego egzaminowi o wiele sroższemu w fabryce, produkującej jakoby wyborowy cukier biały, oraz przy zmniejszeniu ilości wapna o 1% *CaO*, t. j. przy użyciu 1% zamiast 2% *CaO*.

Musimy tu zaraz na samym wstępie zaznaczyć, że fama o wyborowym gatunku cukru okazała się przesadną i cukrownia *B*, przynajmniej w drugiej połowie listopada ostatniej kampanji, wyrabiała cukier biały mniej więcej tego samego gatunku, co cukrownia *A*.

Wobec tego doświadczenia, wykonane w cukrowni *B*, nie mogły wyjaśnić sprawy o możności czy niemożności produkowania wyborowego cukru białego według sposobu Teatini'ego, przy użyciu ok. 1% *CaO*. Natomiast mogły dać materjał do sądzenia o wynikach pracy według sposobu Teatini'ego przy znacznem zmniejszeniu ilości wapna.

Doświadczenia w cukrowni *B* trwały względnie krótko i objęły trzy okresy:

1) sposób zwykły, *przed* Teatini'm, 24.XI—27.XI — $3^1/_2$ doby;
2) sposób Teatini'ego, 27.XI— 3.XII— $5^1/_2$ doby;
2) sposób zwykły, *po* Teatini'm, 4.XII— 7.XII— $3^1/_2$ doby.

8. Wykonanie sposobu Teatini'ego.

Sulfitometry, barboterki etc. przewieziono z cukrowni *A*. Butle z ciekłym SO_2, z powodu miejscowych warunków, wypadło ustawić niżej o kilka metrów, aniżeli sulfitometry; okazało się to bardzo niedogodnem, gdyż przy zmianie butli dość znaczna ilość pozostającego w przewodach SO_2 zatruwała powietrze.

Defekatorów mieliśmy trzy; nabieranie soku i mleka wapiennego, podobnie jak w cukrowni *A*, t. j. z góry. Mieszadło słabe: o małej liczbie wąskich łopatek, ze zbyt małą liczbą obrotów, $n = 14$/min. Brak było kraników do pobierania próbek soku zarówno po defekacji wstępnej, jak całkowitej; utrudniało to kontrolę roboty.

W defekatorze pozostawialiśmy ok. 1/5 części soku zdefekowanego, tak, że ilość wapna, dodanego na defekacji wstępnej wynosiła ok. 0,20%, a alkaliczność — ok. 0,15, a więc, jak dziś myślimy, była prawdopodobnie nieco za duża. Temperatura soku surowego wynosiła ok. 80°. Ilość ciekłego SO_2 wyniosła ok. 0,015%. Ogólna ilość CaO stanowiła ok. 1%. I w tej cukrowni robotnicy na defekacji bardzo prędko przyzwyczaili się do roboty według nowego sposobu.

Robota na *saturacji* szła normalnie z tą różnicą, że gazowanie trwało znacznie krócej, niż przy zwykłym sposobie, bo około 2 — 4 min. Robotnicy w tej cukrowni mylili się przy określaniu końca saturacji według zwykłej „próby"; dopomogliśmy im, zaopatrzywszy ich w odpowiednio spreparowane papierki fenoloftaleinowe.

Błotniarki I saturacji. Cukrownia *B* posiada, podobnie jak *A*, kilka typów błotniarek, a mianowicie:

1) 5 sztuk orygin. Abrahama, 810×810, $n=36$, $e=45-50$ *mm*.
2) 2 szt. Krooga duże, 800×800, $n=28-29$, $e=25$ *mm*.
3) 2 szt. Krooga mniejsze, 710×710, $n=27$, $e=40$ *mm*.

Ogólna powierzchnia cedząca $S=353$ m^2, co przy przerobie około 9100 *q*, daje ok. 38 m^2 na 1000 *q* buraków.

Ponieważ wszystkie błotniarki wysładza się systemem Abrahama, więc przy zwykłej robocie nie nabija się ich zbyt pełno. Ciśnienie przy cedzeniu soku—około 3 atm., przy przemywaniu błota — około 4 atm. Takie ciśnienia zastaliśmy przy zwykłej robocie i zachowaliśmy je przy robocie sposobem Teatini'ego.

Zarówno cedzenie jak wysładzanie w czasie stosowania sposobu Teatini'ego, z użyciem 1,1% CaO na buraki, szło tak samo dobrze, jak przy zwykłym sposobie z użyciem 2% CaO. Bieg błotniarek na sok był oczywiście znacznie dłuższy, niż przy zwykłej robocie (prawie dwa razy mniejsza ilość błota!) i trwał do 3 godzin.

Po przyzwyczajeniu się robotników do nowego systemu pracy można było dowolnie nabijać błotniarki bardzo pełno lub też nieco mniej, otrzymując stale dobre błoto.

Zawartość cukru w wysłodzonem błocie wynosiła, według dziennika laboratoryjnego:

przy zwykłym sposobie, przed Teatini'm — 1,96%,
przy sposobie Teatini'ego — 1,97%,
przy zwykłym sposobie, po Teatini'm — 2,45%.

Jak widzimy, wysładzanie błota przy stosowaniu sposobu Teatini'ego nie przedstawiało w tej cukrowni żadnej trudności; tem bardziej wolno mniemać, że trudności, napotkane przy wysładzaniu błota w cukrowni *A*, należy przypisać czysto miejscowej przyczynie: zanadto pełnemu nabijaniu ram dla umożliwienia przenoszenia ram z błotem.

Wyparka — 4 działowa z 0-działem; powierzchnia ogrzewalna około 160 m^2 na 1000 *q* buraków. Wyparka była wygotowana na dwa tygodnie przed próbami. Robota na tej stacji szła normalnie. Brix soku gęstego wynosił:

przy zwykłej robocie, przed Teatini'm, 64,0°
przy sposobie Teatini'ego, 64,2°
przy zwykłej robocie, po Teatini'm 60,4°.

Warniki I, II i III rzutu. Samorzutna opinja gotowaczy była taka sama, jak w cukrowni *A*: uważali oni, że przy sposobie Teatini'ego

gotowanie idzie daleko lepiej. Czas gotowania I cukrzycy wynosił około 5 godzin.

Wirowanie szło normalnie. Czas wirowania wynosił: na I rzucie — ok. 10 min., na II — ok. 9—10 min., na III — ok. 20 min.

Cukier biały, oceniany „na oko", mało się różnił od otrzymanego przy zwykłym sposobie przed Teatini'm, ale był nieco gorszy.

9. Porównawcze analizy soków i produktów, otrzymanych zwykłym sposobem i sposobem Teatini'ego.

A. Dane z dziennika laboratoryjnego cukrowni *B*.

Odpowiednie dane zebrane są w Tablicy VI a i VI b.

Z danych tablicy tej widzimy, że przerób w okresie sposobu Teatini'ego pozostał prawie bez zmiany w porównaniu z okresem przed Teatini'm; ściślej biorąc, przerób zmniejszył się, lecz w stopniu minimalnym, bo o 1% zaledwie. Zmniejszenie przerobu znaczniejsze, bo wynoszące 3,5%, miało miejsce w okresie roboty zwykłej po Teatini'm. To zmniejszenie przerobu wywołane było, prawdopodobnie, przez przerób nadmarzniętych buraków.

TABLICA VI a.

Dane z dziennika laboratoryjnego cukrowni B.

Okres	Dób	Sposób	Przerób dobowy q	Ck. w buraku	Sok dyfuz. Bx	Sok dyfuz. Q	I satur. Q	II satur. Q	Półgęsty Q	Gęsty Q
24—27/XI	3½	Zwykły przed **T.**	9138	18,39	18,9	90,48	92,6	93,5	93,9	94,21
27/XI—2/XII	5½	**Teatini**	9024	18,36	19,0	90,23	92,5	93,8	94,3	94,58
4/XII—7/XII	3	Zwykły po **T.**	8840	18,52	18,9	90,21	92,3	93,4	93,8	94,0

VI b.

Sposób	Cukrzyca I Q	Cukrzyca II Q	Cukrzyca III Q	Mączka II Q	Mączka III Q	Melas Q
Zwykły przed **T.**	94,36	88,6	77,1	96,5	93,7	62,6
Teatini	94,79	87,7	75,3	96,4	94,1	61,4
Zwykły po **T.**	94,1	—	—	—	—	—

Spółczynnik czystości soku dyfuzyjnego w okresie sposobu Teatini'ego był niższy o 0,3, niż w okresie przed Teatini'm; świadczy to o tem, że w okresie roboty według Teatini'ego mieliśmy do czynienia z gorszym materjałem buraczanym, który w konsekwencji powinien był też dać gorsze soki oczyszczone. W porównaniu z cukrownią *A* mamy soki dyfuzyjne, a także i soki oczyszczone, wyraźnie gorsze: różnica w spółczynnikach czystości wynosi ok. 1,0.

Jednakże spółczynniki czystości soków rzadkich i gęstych oraz cukrzycy I w okresie Teatini'ego nie były gorsze, niż w czasie roboty zwykłej przed Teatini'm, przeciwnie — były one nawet nieco lepsze (o ok. 0,4). Świadczy to dobrze o efekcie oczyszczającym defekacji, wykonanej według sposobu Teatini'ego.

Natomiast, czystość cukrzyc II i III, a także czystość melasu są dość znacznie niższe przy sposobie Teatini'ego, niż przy zwykłej robocie. Zdaje się to potwierdzać parokrotnie już przez nas podkreślone mniemanie, iż soki, oczyszczone według sposobu Teatini'ego, posiadają większą zdolność krystalizacyjną w porównaniu ze zwykłemi sokami.

W okresie roboty zwykłej po Teatini'm czystość soków rzadkich i gęstych i cukrzycy I jest niższa, niż w okresie Teatini'ego, a nawet nieco niższa, niż w okresie roboty zwykłej przed Teatini'm, co potwierdza przypuszczenie o pogorszeniu się jakości buraków w okresie od rozpoczęcia prób sposobem Teatini'ego.

Cukier biały, jak już wspomnieliśmy, był w okresie roboty sposobem Teatini'ego „na oko" odrobinę gorszy, aniżeli przed Teatini'm, ale w okresie roboty po Teatini'm cukier był taki sam, jak przy Teatini'm, lub nawet nieco gorszy.

Ogólna więc ocena, na zasadzie danych czysto fabrycznych, wypadłaby dla sposobu Teatini'ego dodatnio: zmniejszenie ilości wapna do 1,1% zamiast 2,0% nie pogorszyło roboty fabryki.

B. Nasze analizy, wykonane w fabryce.

Wyniki ich zestawione są w Tablicy VII.

Według ścisłych naszych oznaczeń, dostatecznie zgodnych z danemi fabrycznemi, ilość *CaO* w okresie roboty zwykłej przed Teatini'm wyniosła 1,98%, licząc na buraki; w okresie zaś roboty sposobem Teatini'ego — 1,12%. Oszczędność *CaO* wyniosła 0,9%, a wapna technicznego (à 90% *CaO*) — 1%.

Zabarwienie soków rzadkich w okresie Teatini'ego było znacznie wyższe, aniżeli w okresie roboty zwykłej przed Teatini'm.

Jednakże w okresie roboty zwykłej po Teatini'm zabarwienie soków rzadkich wzrosło jeszcze o wiele bardziej. Wnioskujemy z tego raz jeszcze, że w okresie prób sposobem Teatini'ego nastąpiło pogorszenie jakości soków z powodu przerobu gorszego (nadmarzniętego) materjału buraczanego.

Tu trzeba przypomnieć, że w cukrowni *B* klarówka (z mączek II i III rzutu) dodawana jest do soków II saturacji.

Różnice w zabarwieniu soku II saturacji wyniosły: dla soku Teatini'ego o 21% więcej, niż dla soku zwykłego przed Teatini'm, ale dla soku, otrzymanego w zwykły sposób w okresie po Teatini'm, wzrost zabarwienia wyniósł 56%.

TABLICA VII.

Nasze analizy, wykonane w fabryce. *Cukrownia B.*

Sposób	CaO na defekacji		Zabarwienie			
	g/100 cm³	% na buraki	I satur.	II satur.	Półgęsty	Gęsty
Zwykły przed T.	1,92	1,98	11,4	27,4	41,5	43,5
Teatini	1,10	1,12	21,4 (+87%)	33,1 (+21,0%)	39,3	43,0
Zwykły po T.	1,78	1,85	25,9 (+127%)	42,7 (+56%)	51,0 (+23%)	52,0 (+20%)

Wiele charakterystyczne są dane o zabarwieniu soków z wyparki: półgęstego i gęstego. Zabarwienie ich z okresu Teatini'ego jest takie samo (lub nawet odrobinę mniejsze), jak soków z okresu zwykłej roboty przed Teatini'm. Potwierdza to raz jeszcze słuszność twierdzenia prof. Teatini'ego, iż soki oczyszczone jego sposobem w mniejszym stopniu ulegają pociemnieniu w wyparce. W cukrowni *B* mamy: przy zwykłej robocie przed Teatini'm przyrost zabarwienia w wyparce 16,1° St., czyli 59%; w okresie sposobu Teatini'ego — tylko 9,9° St., czyli 30%.

W porównaniu z cukrownią *A* soki w cukrowni *B* zabarwione są znacznie silniej. Ponieważ zaznacza się to już w sokach I saturacji, przypisać to należy albo gorszej jakości buraka w okresie wykonywania prób, albo odmiennemu sposobowi roboty na dyfuzji: cukrownia *B* odciąga daleko mniej soku, niż cukrownia *A* (ok. 105% wobec 112%), pomimo, że zawartość cukru w buraku i straty cukru w wysłodkach były te same; odciąganie tak małej ilości soku wymaga stosowania cieńszej krajanki, albo zbyt energicznego grzania baterji — obydwa te czynniki wpływają ujemnie na jakość soku dyfuzyjnego.

C. Szczegółowe analizy produktów, wykonane w C. L. C.

Wyniki tych analiz zestawione są w Tablicach: VIII *a*, *b* i *c*.

1) *Sok półgęsty i gęsty.* Spółczynniki czystości z okresu Teatini'ego, zarówno pozorne jak rzeczywiste, są wyższe, aniżeli w okresie zwykłej roboty, zarówno przed, jak po Teatini'm. Zawartość popiołu w okresie Teatini'ego jest taka sama, jak w okresie roboty zwykłej przed Teatini'm; natomiast przy robocie zwykłej po Teatini'm zawartość popiołu znacznie wzrasta. To samo można powiedzieć o zabarwieniu, które w okresie Teatini'ego jest takie samo, jak przed Teatini'm, natomiast po Teatini'm jest znacznie wyższe.

Zawartość soli wapniowych jest w okresie Teatini'ego znacznie większa, niż w okresie przed Teatini'm, ale w okresie po Teatini'm jeszcze bardziej wzrasta.

O klarówkach da się powiedzieć mniej więcej to samo, co było powiedziane o sokach półgęstych i gęstych.

2) *Cukrzyce.* Spółczynniki czystości cukrzyc I i II są takie same przy sposobie Teatini'ego, jak przy zwykłym. Zabarwienia — są przy Teatini'm wyższe, ale w okresie roboty zwykłej po Teatini'm — wzrastają jeszcze bardziej. Spółczynnik czystości cukrzycy III przy sposobie Teatini'ego jest znacznie niższy, zabarwienie wzrasta nieznacznie.

TABLICA VIII *a.*

Analizy produktów, wykonane w C. L. C.

Cukrownia B.

Sposób	Produkt	Q poz.	Q rzecz.	Popiół	CaO *mg*	Alkal. *mg*	Subst. reduk. na 10 *g* *mg Cu*	Zabarw.
Zwykły przed **T.**	Sok półgęsty na 100° Bx	94,2	95,4	1,48	8	36	96	44,0
Teatini		95,7	96,3	1,46	45	19	95	46,2 (+5%)
Zwykły po **T.**		95,1	95,2	1,67	69	19	95	54,3 (+23%)
Zwykły przed **T.**	Sok gęsty na 100° Bx	95,0	95,2	1,49	8	26	83	42,0
Teatini		95,5	96,1	1,46	55	20	88	42,0
Zwykły po **T.**		94,8	95,0	1,63	79	23	79	54,3 (+30%)
Zwykły przed **T.**	Klarówka na 100° Bx	95,0	95,7	1,55	7	28	48	75,7
Teatini		94,6	—	1,27	41	16	68	65,4 (−14%)
Zwykły po **T.**		93,1	—	1,72	92	13	69	93,5 (+24%)

3) *Mączki.* Zawartości popiołu przy sposobie Teatini'ego są mniejsze. Zabarwienia — mało co większe.

4) *Melas.* Przy sposobie Teatini'ego posiada niższą czystość, co dobrze świadczy o zdolności krystalizacyjnej soków, oczyszczonych sposobem Teatini'ego. Zawartość popiołu jest mniejsza, azotu — prawie taka sama. Zabarwienie większe, ale niezbyt znacznie. Zawartość soli CaO ok. 3,5 razy większa.

VIII b.

Sposób	Produkt*	Q poz.	Popiół	CaO mg	Alkal. mg	pH	Subst. reduk. na 10 g mg Cu	Zabarw.
Zwykły przed **T.**	Cukrzyca I na 100 Bx	95,6	1,27	7	12	—	52	41,0
Teatini		95,8	1,47	61	10	—	50	63,4 (+54%)
Zwykły po **T.**		94,6	1,45	62	—	8,4	59	69,0 (+70%)
Zwykły przed **T.**	Cukrzyca II na 100 Bx	89,8	3,02	19	23	—	60	125,0
Teatini		89,7	3,21	108	—	8,7	60	150,6 (+20%)
Zwykły po **T.**		89,4	3,18	126	—	8,4	63	170,7 (+36%)
Zwykły przed **T.**	Cukrzyca III na 100 Bx	78,4	7,96	46	56	—	(na 5 g) 48	343
Teatini		76,8	7,13	283	—	8,5	65	385 (+12%)
Zwykły po **T.**		75,6	7,58	367	—	8,5	55	422 (+23%)

Zauważyć też można, że *pH* melasu Teatini'owskiego jest nieco niższe, a ilość substancyj redukujących nieco większa. Różnice te można przypisać pogorszeniu się jakości soku surowego.

5) *Cukier biały.* Szczegółowe wyniki analizy podane będą nieco dalej. Tu podamy tylko, że zawartość popiołu w cukrze Teatini'owskim była trochę mniejsza, zabarwienie zaś—zarówno według kolorymetru Stammer'a jak według spektrofotometru—było nieco wyższe, mianowicie 0,59°, zamiast 0,51° St. Różnica, jak widzimy, jest bardzo niewielka, gdyż wynosi zaledwie 0,08° St. Potrzebne jest bardzo wprawne i doświadczone oko, aby uchwycić bez błędu tak nieznaczną różnicę zabarwień. Niektórzy z cukrowników, którym pokazywaliśmy te próbki cukrów, określali je jako jednakowe lub nawet oddawali (niesłusznie) pierwszeństwo cukrowi z okresu Teatini'ego.

Cukry z cukrowni *B*, według badania spektrofotometrycznego, są bliskie do cukrów cukrowni *A* i mało się różnią od minimalnego typu polskiego.

VIII c.

Sposób	Produkt	Q poz.	Popiół	CaO *mg*	*pH*	Subst. reduk. na 10 *g* *mg Cu*	Zabarw.	Azot
Zwykły przed **T.**	Mączka II na 100 Bx	98,4	0,80	—	8,5	43	34,6	—
Teatini		97,6	0,70	—	8,3	34	36,1 (+4%)	—
Zwykły po **T.**		96,7	0,75	—	8,0	—	40,3 (+17%)	—
Zwykły przed **T.**	Mączka III na 100 Bx	95,4	1,53	—	8,7	40	79,6	—
Teatini		95,4	1,30	—	8,2	46	86,1 (+8%)	—
Zwykły po **T.**		—	—	—	—	—	—	—
Zwykły przed **T.**	Melas na 100 Bx	62,9	11,47	123	8,8	(na 5*g*) 40	513	2,08
Teatini		62,0	10,75	444	8,4	59	597 (+16%)	1,97
Zwykły po **T.**		—	—	—	—	—	—	—

10. Ogólne wnioski z naszych doświadczeń.

W rozdziałach poprzednich przytoczyliśmy możliwie objektywny i szczegółowy opis naszych doświadczeń fabrycznych z tą myślą, ażeby czytelnik mógł sam urobić sobie własne zdanie w sprawie względnej wartości sposobu Teatini'ego. Teraz spróbujemy podać pewne uogólnienia, wynikające z naszych doświadczeń w obydwu cukrowniach. Niektóre z tych uogólnień są zupełnie pewne, inne, natomiast, wzbudzają mniejsze czy większe wątpliwości. Wątpliwości te wynikają stąd, że niektóre z pomiędzy znalezionych przez nas danych znajdują się w sprzeczności pomiędzy sobą, inne — nie są całkiem pewne, niektóre zaś bardzo ważne dla oceny sposobu zjawiska, jak np. zabarwienie produktów, są bardzo skomplikowane i wymagają dla wytłumaczenia ich dalszych doświadczeń.

Ogólne nasze wnioski zamykamy w następujących punktach:

1) Przez doświadczenia nasze stwierdziliśmy, że wprowadzenie sposobu Teatini'ego wymaga drobnych uzupełnień na jednej tylko stacji, t. j. na defekacji; urządzenie innych stacyj pozostaje bez zmian.

Na stacji defekacji potrzebne są: sulfitometry i barboterki do rozprowadzania SO_2, te ostatnie winny być wykonane prawidłowo i solidnie, np. według rysunków prof. Teatini'ego. Oczywiście, potrzebny jest odpowiedni zapas butli z ciekłym SO_2 (licząc np. 15 *kg* SO_2 na 1000 *q* przerabianych buraków) i przewód dla ciekłego SO_2 od butli do sulfitometrów. Defekatory winny być zaopatrzone w mieszadła, zapewniające dostatecznie energiczne mieszanie soku, ażeby sok surowy szybko osiągnął *pH*, potrzebne na defekacji wstępnej. Liczba obrotów mieszadła nie powinna być zbyt niska, skrzydła — nie nazbyt rzadkie i dość szerokie. Przy użyciu do defekacji wstępnej części soku zdefekowanego, pozostawianej w defekatorze, należy porobić na odpowiedniej wysokości wyraźne, dobrze widzialne znaki. Ponieważ pozostawianie odpowiedniej ilości soku zdefekowanego może przez nieuwagę robotników być wykonane fałszywie lub wogóle zaniedbane, co pociąga za sobą bardzo złe skutki dla cedzenia i oczyszczenia soków, cukrowniom, któreby zechciały ten sposób defekacji wstępnej wprowadzić na stałe, doradzalibyśmy urządzenie w defekatorach spuszczania soku przez przelew, umieszczony na potrzebnej wysokości. Ponieważ umieszczenie przelewu wprost z boku defekatora powodowałoby pewną stagnację soku w dolnej części kotła i ewentualne zanieczyszczenie tej części osadami (żwirkiem), możnaby rurę, odprowadzającą sok, wyprowadzić z dołu kotła, ale następnie podnieść ją do góry i doprowadzić do wysokości, na której chce się pozostawiać sok w kotle, i tu zakończyć ją skrzynką z przelewem[1]). Przez zaopatrzenie otworu przelewnego w zasuwę regulującą możnaby zmieniać ilość pozostawianego soku.

Miernik do mleka wapiennego należy mieć niezbyt szeroki, odpowiednio natomiast wysoki, tak ażeby można było odmierzać wapno z dokładnością, wynoszącą około 0,05% CaO na buraki, co dla przeciętnych wymiarów defekatora odpowiada ok. 2 *l*.

2) Doświadczenia nasze wykazały, że wykonanie defekacji według metody Teatini'ego nie przedstawia żadnych trudności, ale wymaga uwagi i staranności i powinno znajdować się pod stałą kontrolą. Kontrola dotyczy oznaczania ilości wapna zarówno po defekacji wstępnej, jak po całkowitej. Kontrola ta, podobnie jak kontrola saturacji, powinna być wykonywana na miejscu przy defekacji (Kappus'y z $\frac{n}{10}$ i z $\frac{n}{1}$ kwasem) i sprawdzana w laboratorjum.

Baczniejszej też, niż zwykle praktykowana, kontroli wymaga mleko wapienne, w którem, obok stałego oznaczania stopni *Bé*, winna być dość często oznaczana zawartość CaO przez mianowanie.

Laboratorjum powinno co kilka dni oznaczać najkorzystniejszą dawkę wapna na defekacji wstępnej, t. j. ilość wapna, potrzebną do osiągnięcia optymalnego *pH* (np. $pH = $ ok. 11,0).

3) Na wszystkich stacjach fabryki, następujących za defekacją, robota, pomimo użycia małej ilości wapna (np. 1,1% CaO na buraki), idzie, w zwykłem, codziennem, fabrycznem znaczeniu tego słowa, normalnie; w szczególe robota na błotniarkach idzie dobrze, t. j. błoto jest dostatecznie twarde i dobrze się wysładza.

[1]) Urządzenie takie bywa stosowane do odprowadzania soku z kotłów saturacji ciągłej.

Niektóre stacje wymagają początkowo przystosowania robotników i roboty. Na saturacji I, z powodu użycia znacznie zmniejszonej dawki wapna, gazowanie kończy się szybciej, a wygląd soku po odgazowaniu, z powodu mniejszej ilości zawiesiny $CaCO_3$, jest nieco odmienny od zwykłego. Na błotniarkach, dla tej samej przyczyny, występuje dłuższy czas nabierania błotniarki, w szczególe dłuższy czas dobijania błotniarki; przez to może wystąpić inny rozkład ciśnień w różnych momentach zapełniania błotniarki.

W warnikach, sądząc z naszych doświadczeń, krystalizacja zachodzi szybciej, aniżeli przy zwykłej robocie, przez co wyczerpanie syropu może (bez wiedzy gotowacza) zajść dalej, aniżeli to normalnie było przyjęte. Może to w pewnych przypadkach spowodować naruszenie zwykłego biegu roboty, np. pogorszyć jakość cukru białego, czy mączek żółtych. Robotę w produktowni należy dostosować do nowego sposobu.

4) Przy sposobie Teatini'ego ogólny przerób fabryki nie ulega zmniejszeniu, a na niektórych stacjach może być nawet zwiększony. Dotyczy to np. napewno stacji saturacji I, a według wszelkiego prawdopodobieństwa: błotniarek I, wyparki ,warników.

5) Cukier biały otrzymuje się taki sam, lub prawie taki sam ale nieco gorszy, jak przy zwykłym sposobie.

Najważniejsze wyniki szczegółowego badania przeciętnych próbek cukrów białych z obydwu cukrowni przedstawia Tablica IX. Popiół (rozpuszczalny) oznaczony został według opracowanej przez nas dawniej konduktometrycznej metody[1]). Zawartość popiołu w obydwóch cukrach cukrowni *A* jest ściśle jednakowa, w cukrowni zaś *B* dla cukru Teatini'owskiego — nawet nieco mniejsza.

Zabarwienie cukrów oznaczone zostało według kilku metod. Przedewszystkiem, „na oko" — przez porównywanie ich między sobą oraz ze wzorcami, zarówno polskiemi, jako też z niemieckiemi.

Jako wzorce polskie użyto typy z 1928 r., mianowicie kryształy średniej grubości, oznaczone marką P. A. s.; polskie typy wydane zostały, jak wiadomo, każdy w dwóch odmianach: „wzorcowej", przedstawiającej wzór, do którego winny się zbliżać dobre cukry białe, szczególnie przeznaczone na eksport, i „minimalnej", jako wzór gorszego cukru, od którego produkowane cukry winny być lepsze.

Porównanie wykonano w pryzmatach szklanych, zarówno w świetle przechodzącem, jak w odbitem. W świetle przechodzącem wszystkie cukry z jednej i drugiej cukrowni okazały się nieco mniej zabarwione od typu „minimalnego", ale znacznie silniej zabarwione, aniżeli typ „wzorcowy"; w świetle odbitem badane cukry przedstawiają się lepiej: wszystkie są wyraźnie lepsze od minimalnego, aczkolwiek gorsze od „wzorcowego", niektóre (np. cukry z cukrowni *A*) stoją pośrodku między jednym i drugim typem.

Jako typy niemieckie użyto otrzymane w 1931 r. od Niemieckiego Instytutu Cukrowniczego wzorce afinowanych cukrów surowych, oznaczone stopniami od I (najgorszy) do V (najlepszy). Wszystkie badane cukry zajęły miejsce między klasą IV a V, przyczem lepsze z nich (cukrownia *A*) były bliższe do V, gorsze (cukrownia *B* okres Teatini'ego i po Teatini'm) — bliższe do IV.

[1]) Konduktometryczne oznaczanie popiołu w cukrach białych. Gazeta Cukrownicza, **69**, 1931 r., str. 423 oraz Prace niniejsze XLVIII.

Dalej oznaczono zabarwienie kolorymetrem Stammer'a po uprzedniem odsączeniu 50%-wych roztworów przez sączki „membranowe", t. j. po całkowitem usunięciu mętów [1]). Wreszcie wykonano pomiary spektrofotometryczne dla 50%-wych roztworów zarówno niecedzonych, jako też odsączonych przez membranowe sączki. Wyniki pomiarów zabarwień przytoczone są w Tablicy IX oraz na rysunkach 7 i 8.

TABLICA IX

Analiza cukrów białych

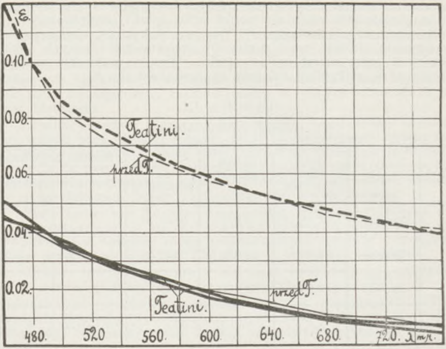
Cukrownia	Sposób	Ilość *CaO* % na bur.	Popiół rozpuszcz. %	Zabarw. po odsączeniu	Różnica zabarwienia	
					Stammer	Spektrofot.
A	Zwykły	1,7%	0,016	0,50° St.		
	Teatini	1,2%	0,016	0,52°	+ 4,6%	— 1,9%
B	Zwykły	2,0%	0,011	0,51°		
	Teatini	1,1%	0,010	0,59°	+15,3%	+ 9,8%

Z pomiarów kolorymetrem Stammer'a wynika, iż w roztworach odsączonych zabarwienie w cukrowni *A* jest prawie jednakowe dla cukru Teatini'owskiego i zwykłego; różnica, wynosząca dla cukru Teatini'owskiego o 0,02° St., czyli o 4,5%, więcej, leży niewątpliwie w granicach błędów oznaczenia. Zabarwienie dla tych samych roztworów odsączonych, oznaczone spektrofotometrem, dało—odwrotnie—dla Teatini'owskiego cukru zabarwienie o 2% niższe, niż dla cukru z okresu zwykłej roboty. Z wykresów spektrofotometrycznych, podanych na rys. 7, widzimy, że roztwory cukrów niesączone (linje przerywane) są również dla obydwu cukrów zabarwione prawie jednakowo.

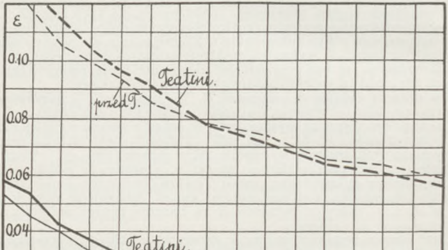
Co dotyczy cukrów z cukrowni *B*, to oznaczenia kolorymetrem Stammer'a dają zabarwienie roztworów odsączonych dla cukru z okresu Teatini'ego wyraźnie wyższe, niż dla cukru z okresu zwykłej roboty; różnica wynosi 0,08 St., czyli 15%. Pomiary spektrofotometryczne dla tych samych roztworów cukrów dały różnicę 10%. Z wykresów spektrofotometrycznych, podanych na rys. 8, widzimy, że roztwory niesączone obydwu cukrów (zwykłego i Teatini'owskiego) mają prawie to samo zabarwienie; jest ono wyższe, aniżeli zabarwienie cukrów cukrowni *A*, t. j. cukry z cukrowni *B* są bardziej mętne, aniżeli z cukrowni *A*.

Przy ocenie wyników oznaczeń zabarwienia cukrów, otrzymanych zwykłą metodą oraz metodą Teatini'ego, pamiętać trzeba, iż przy sposobie Teatini'ego używano znacznie mniej wapna: w cukrowni *A*— 1,2% *CaO* zamiast 1,7%, a w cukrowni *B* — 1,1% zamiast 2,0%.

[1]) W sprawie oznaczania zabarwienia cukrów białych porównaj: Prof. K. Smoleński. Charakterystyka i ocena polskich cukrów białych. Gazeta Cukrownicza, tom **68**, 1931 r., str. 15 (21) oraz Prace niniejsze XXIII.



Rys. 7. Krzywe zabarwień cukrów białych.
Cukrownia *A*.



Rys. 8. Krzywe zabarwień cukrów białych.
Cukrownia *B*.

Co dotyczy cukrowni *B*, to w czasie stosowania sposobu Teatini'ego buraki i soki dyfuzyjne uległy pogorszeniu, jak na to parokrotnie zwracaliśmy już wyżej uwagę.

Wszystkie badane cukry z obydwu cukrowni, zarówno Teatini'owskie jak zwykłe, przedstawiają cukry średniego gatunku, zbliżone raczej do typu minimalnego. Wobec tego, na zasadzie wykonanych doświadczeń, nie można jeszcze nic powiedzieć, jakby się przedstawiło porównanie cukrów białych wysokiego gatunku, otrzymanych z jednej strony zwykłym sposobem (z użyciem ok. 2% *CaO*), z drugiej zaś — sposobem Teatini'ego z użyciem 1,1—1,2% *CaO*. Zgadywania, że cukier Teatini'owski będzie czy taki sam, czy to gorszy lub lepszy, niż zwykły, są dowolne i przedwczesne. Odpowiedź prawdziwą dać będą mogły dopiero próby, wykonane w odpowiednich fabrykach.

6) Sprawa zabarwienia soków i produktów przy sposobie Teatini'ego z użyciem ok. 1,1—1,2% *CaO* na buraki, w porównaniu ze zwykłą robotą z użyciem ok. 2% *CaO*, wymaga dalszych studjów.

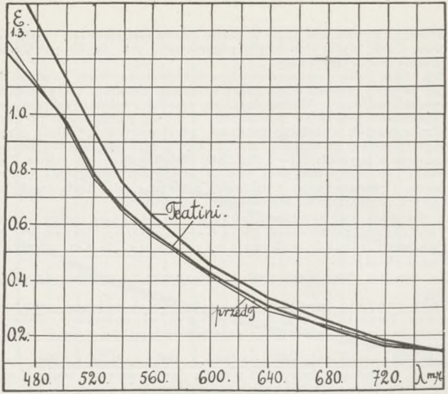
Na zasadzie dotychczasowych badań sprawa ta przedstawia się jak następuje.

Soki rzadkie, niewątpliwie, są bardziej zabarwione przy sposobie Teatini'ego, niż przy zwykłej robocie. Jednakże można się tu jeszcze spodziewać dalszego postępu na korzyść sposobu Teatini'ego.

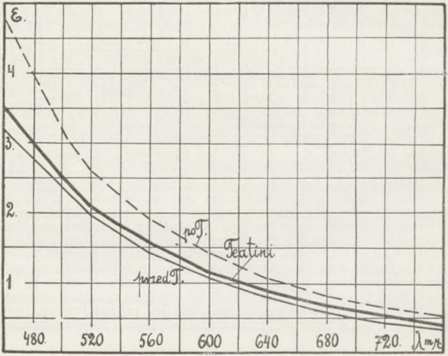
Jak już wskazywaliśmy wyżej, w doświadczeniach naszych stosowana była, prawdopodobnie, zbyt wysoka dawka wstępna wapna i osiągane było zbyt wysokie *pH* soku, co niekorzystnie mogło się odbić na zabarwieniu; stosowaliśmy też w obydwu cukrowniach wstępną defekację na gorąco (ok. 80°). Z opisanych w I części badań Spengler'a wynika, że przez zastosowanie zimnej defekacji wstępnej (w 40°) można się spodziewać nietylko znacznej poprawy szybkości cedzenia, lecz także poprawy zabarwienia soku, które przy użyciu 1% *CaO* może być nawet takie samo, jak przy zwykłej robocie z 2% *CaO*.

Ważną i ciekawą rzeczą jest skonstatowanie w obydwu cukrowniach mniejszego przyrostu zabarwień w wyparce dla soków Teatini'ego, aniżeli dla soków zwykłych. To też, pomimo znacznych różnic w zabarwieniu soków rzadkich, dla soków półgęstych i gęstych, otrzymanych według obydwu sposobów, niema większej różnicy. Na dowód przytaczamy (oprócz zabarwień, podanych wyżej w Tablicach V i VIII) wykresy spektrofotometryczne: dla soków półgęstych z cukrowni *A* (są to soki bez klarówek) i dla soków gęstych z cukrowni *B* (soki z klarówkami, dodanemi na II saturacji). [Rys. 9 i 10].

Co dotyczy zabarwienia dalszych produktów (cukrzyc, mączek, melasu), to tu znajdujemy obraz nie tak wyraźny i nieco różny dla poszczególnych cukrowni. W cukrowni *A* mamy znaczne różnice na niekorzyść sposobu Teatini'ego. W Tablicy X podane są wyrażone w procentach różnice zabarwień produktów: Teatini'owskich i otrzymanych zwykłym sposobem. Zabarwienia wszystkich produktów oznaczone były dwoma sposobami: zwykłym—w kolorymetrze Stammer'a— i w spektrofotometrze. Spektrofotometryczne krzywe wykreślamy w jednakowej skali zarówno dla długości fal, jak dla spółczynników ekstynkcji. Wtedy ogólne zabarwienie każdego produktu jest proporcjonalne do pola, zawartego między skrajnemi promieniami świetlnemi (o długościach fali



Rys. 9. Krzywe zabarwień soków półgęstych. Cukrownia *A*.



Rys. 10. Krzywe zabarwień soków gęstych. Cukrownia *B*.

460 i 760 $m\mu$), a między osią odciętych i krzywą ekstynkcji. Mierząc powierzchnię tych pól (np. przy użyciu planimetru), możemy znaleźć względne wielkości zabarwień. Jeżeli zaś w taki sam sposób wyrazimy względne zabarwienie normalnego szkiełka Stammer'a, to możemy wyrazić zabarwienia spektrofotometryczne także w jednostkach Stammer'a.

TABLICA X

Różnica zabarwień produktów, otrzymanych sposobem Teatini'ego i zwykłym. *Cukrownia A.*

Produkt	Różnica w %-ach	
	w/g Stammer'a	w/g Spektrofotom.
Sok półgęsty	+ 6,8%	+ 8,8%
Sok gęsty	+ 24,8	+ 19,2
Cukrzyca I	+ 27,7	+ 30,0
Cukrzyca II	+ 32,9	+ 34,4
Cukrzyca III	+ 17,3	+ 18,8
Mączka II	+ 40,7	+ 41,7
Mączka III	+ 54,8	+ 47,5
Melas	+ 40,5	+ 41,3

Z Tablicy X widzimy, że różnice zabarwień Stammerowskich i spektrofotometrycznych są, dla większości produktów, dość bliskie. Ta sama Tablica poucza nas, że pomimo, iż soki półgęste wykazują małą różnicę zabarwień, inne produkty dają różnice zabarwień, wynoszące około 30—40% na niekorzyść sposobu Teatini'ego. Są tu jednak widocznie pewne błędy (prawdopodobnie przy pobieraniu prób): np. cukrzyce III różnią się w zabarwieniu o 18%, a mączki III i melasy (otrzymane z tych cukrzyc) — o 50% i 40%. Ciekawy jest fakt otrzymania identycznych cukrów, pomimo dość znacznej różnicy w zabarwieniu cukrzyc.

W cukrowni *B* różnica w zabarwieniu produktów (na niekorzyść Teatini'ego) jest naogół nieznaczna. Świadczą o tem dane Tablicy XI i wykres Rys. 11. W Tablicy podane są znów wyrażone w procentach różnice zabarwień dla produktów, otrzymanych Teatini'owskim sposobem i zwykłym (rubryka *a*), a dla dalszych porównań — także dla produktów, otrzymanych zwykłym sposobem po Teatini'm i przed Teatini'm (rubryka *b*). Z danych Tablicy widzimy, że różnice dla

produktów Teatini'owskich i zwykłych są nieznaczne i wynoszą np. ok. 10%. Rażącym wyjątkiem jest cukrzyca I, gdzie różnica wynosi ok. 50%!

TABLICA XI

Różnica zabarwień produktów otrzymanych:
a) sposobem Teatiniego i zwykłym (przed T.)
i b) sposobem zwykłym po T. i przed T. *Cukrownia B.*

Produkt	Różnica w % Stammer	Różnica w % Spektrof.	Produkt	Różnica w % Stammer	Różnica w % Spektrof.	Produkt	Różnica w % Stammer	Różnica w % Spektrof.
Sok półgęsty			Cukrzyca I			Mączka II		
a	+ 5,0%	— 0,9	a	+ 54,5%	+47,4	a	+ 4,3	+ 9,9
b	+ 23,5	+19,1	b	+ 68,2	+63,2	b	+16,7	+22,9
Sok gęsty			Cukrzyca II			Mączka III		
a	0,0	+ 6,5	a	+ 20,3	+15,9	a	+ 8,2	— 0,2
b	+ 29,4	+37,1	b	+ 36,3	+33,6	b	—	—
Klarówka			Cukrzyca III			Melas		
a	— 13,5	—12,7	a	+ 12,2	+11,0	a	+16,4	+14,0
b	+ 23,5	+24,9	b	+ 23,0	+18,1	b	—	—

Produkty, otrzymane przy robocie zwykłym sposobem w okresie po Teatini'm, posiadają zabarwienia wyższe, aniżeli w okresie Teatini'ego, co przypisać można pogorszeniu się jakości soku dyfuzyjnego.

Co dotyczy ewentualnej zmiany odcienia w zabarwieniu produktów przy sposobie Teatini'ego w porównaniu ze zwykłym, to pomimo, że posiadamy spektrofotometryczne pomiary dla wszystkich produktów w obydwóch cukrowniach i pomimo że dla wszystkich produktów zrobiliśmy odpowiednie przeliczenia[1], nie mogliśmy dojść do jednolitego uogólnienia. W cukrowni *A* sok półgęsty Teatini'owski posiadał więcej żółtego zabarwienia, aniżeli zwykły, inne produkty — różnie, często Teatini'owskie — mniej żółtego. W cukrowni *B* wszystkie Teatini'owskie produkty posiadały więcej żółtego zabarwienia.

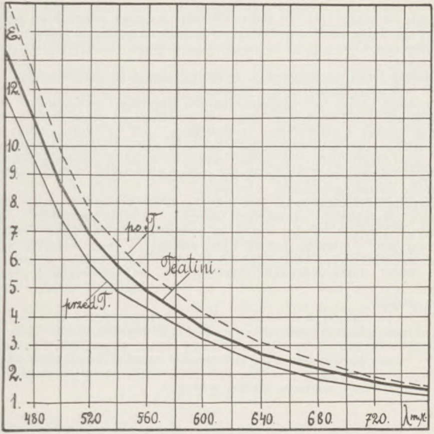
Wyższe zabarwienie soków rzadkich, otrzymywanych przy sposobie Teatini'ego, można przypisać gorszej adsorbcji ciał barwnych mniejszą ilością powstającego na saturacji węglanu wapnia.

7) Spółczynniki czystości cukrzyc ostatnich rzutów i melasów są przy sposobie Teatini'ego niższe. Ponieważ cały sposób roboty w produktowni pozostał bez zmiany, więc to obniżenie czystości stoi zapewne w związku z większą zdolnością krystalizacyjną Teatini'owskich produktów. To obniżenie czystości z jednej strony jest pożyteczne, gdyż zmniejsza ilość niższych rzutów i me-

[1]) Polegają one na obliczeniu dla poszczególnych produktów stosunku spółczynników gaszenia dla różnych linij, np. dla 480 i 600, ewent. dla 480 i 760.

lasu, z drugiej jednak strony może niekorzystnie odbić się na zabarwieniu mączek, a więc i klarówek, w ostatecznym zaś rachunku — na zabarwieniu cukrzycy I i cukru białego.

8) Soki i produkty otrzymane sposobem Teatini'ego zawierają stale więcej jonów $Ca^{\cdot\cdot}$ (soli wapniowych). Jest to prawdopodobnie skutkiem mniejszej adsorbcji niektórych rozpuszczalnych soli wapniowych przez mniejszą ilość $CaCO_3$ na saturacji I.



Rys. 11. Krzywe zabarwień cukrzyc II rzutu.
Cukrownia *B*.

Znaleziona ilość CaO jest jednak zawsze jeszcze nieznaczna i szkodliwego skutku na gotowaniu cukrzyc nie okazuje.

Zdaje się, że produkty z okresu Teatini'ego posiadają nieco niższe *pH* i nieco większą zdolność redukcyjną, aniżeli z okresu zwykłej roboty przed Teatini'm. Nie wiemy jednak, czy przypisać to należy samemu sposobowi Teatini'ego, czy też innym okolicznościom.

Zakończenie.

W tem stadjum, w jakiem znajduje się wypróbowanie sposobu Teatini'ego, nie czas jeszcze na wnioski ostateczne, wypowiadające się za powszechnem wprowadzeniem tego sposobu w cukrowniach polskich lub za jego odrzuceniem. Należy prowadzić dalsze próby i doświadczenia.

W naszych dotychczasowych doświadczeniach fabrycznych traktowaliśmy sposób Teatini'ego sumarycznie, t. j. stosując zarówno defekację wstępną jak dodawanie ciekłego SO_2. Z prac Vondrak'a oraz Spengler'a wiemy już, że sama defekacja wstępna, prawidłowo wykonana, daje dobre skutki, wpływając dodatnio na szybkość cedzenia i na zabarwienie soków, a przez to pozwalając znacznie zmniejszyć ilość CaO na defekacji.

Należy teraz wypróbować w fabrykach naszych wartość samej defekacji wstępnej, szczególniej wykonanej w niskiej temperaturze. Próby tego rodzaju muszą być wykonane bardzo starannie i połączone ze specjalną kontrolą. Duża uwaga musi być zwrócona na prawidłową dawkę wstępną wapna i otrzymanie odpowiedniego *pH*. Byłoby z korzyścią dla polskiego cukrownictwa, gdyby fabryki, mające zamiar przeprowadzić tego rodzaju próby, zechciały zawczasu wejść w ściślejszy kontakt z C. L. C., które chętnie udzieliłoby potrzebnych wskazówek i nie odmówiłoby osobistego udziału w próbach.

Zupełnie niedostatecznie jest dotychczas wyjaśnione działanie ciekłego SO_2, dodawanego na defekacji wstępnej, i trudno powiedzieć, jakie są z niego korzyści. Potrzebne tu są przedewszystkiem dalsze badania laboratoryjne. Dobrzeby jednak było, gdyby i w roku bieżącym parę fabryk zechciało wypróbować sposób Teatini'ego w całej jego rozciągłości. Wiemy teraz dokładniej, niż przed rokiem, jak trzeba prawidłowo sposób ten wykonać; wiemy też, na jakie jego słabe strony zwrócić trzeba uwagę.

W dotychczasowych badaniach porównywaliśmy sposób Teatini'ego przy użyciu znacznie zmniejszonej dawki wapna (ok. 1,1% CaO), ze zwykłym sposobem przy użyciu większej ilości wapna (ok. 2% CaO). Byłoby rzeczą bardzo ważną wypróbowanie sposobu Teatini'ego przy użyciu większej ilości wapna (np. 1,5—1,6% CaO), ażeby się przekonać, czy nastąpi wtedy poprawa jakości roboty.

Nie umiemy dziś jeszcze powiedzieć, jaki będzie dalszy los sposobu Teatini'ego w praktyce naszych cukrowni. Narazie przyniósł on zarówno cukrownictwu polskiemu, jak wogóle cukrownictwu buraczanemu, jedną bardzo poważną korzyść: zmusił nas wszystkich do poważnego ponownego zajęcia się sprawą oczyszczania soków i pogłębił naszą wiedzę w tej sprawie choćby o zrozumienie korzyści, jakie daje prawidłowo wykonana defekacja wstępna.

Nam polakom tę jeszcze dał satysfakcję, że sposób rodaków naszych Kowalskiego i Kozakowskiego został zrehabilitowany i uznany za najlepszy sposób wykonania defekacji.

STRESZCZENIE.

W I „teoretycznej" części pracy autorzy podają streszczenie badań, wykonanych w 1931 r. z jednej strony przez Vondrak'a, z drugiej—przez Spengler'a, a dotyczących defekacji wstępnej. Z badań tych wynika, że prawidłowo wykonana defekacja wstępna (dająca *pH* soku ok. 11,0) znacznie zwiększa szybkość cedzenia, a także zmniejsza zabarwienie soków rzadkich i gęstych; w rezultacie, pracując z 1% *CaO*, można uzyskać soki prawie tak samo dobre, jak przy zwykłem wykonaniu defekacji z 2% *CaO*.

W II części pracy autorzy podają opis doświadczeń fabrycznych, wykonanych w czasie kampanji 1931/32 r. w dwóch cukrowniach polskich (*A* i *B*), w celu porównania sposobu Teatini'ego, przy użyciu na defekacji ok. 1% *CaO*, ze zwykłą robotą, przy użyciu ok. 2% *CaO*. Podana jest krótka charakterystyka cukrowni *A*, zespolonej z wielką rafinerją, i cukrowni *B*; obydwie cukrownie wytwarzają kryształ biały: pierwsza (*A*) — na potrzeby rafinerji, druga — jako cukier konsumcyjny.

W cukrowni *A* prowadzono robotę zwykłą metodą, przy użyciu 1,7% *CaO* — 13 dni (28/X — 9/XI), robotę sposobem Teatini'ego — przy użyciu 1,2% *CaO* — 11 dni. Po ukończeniu czynności przygotowawczych, polegających na zainstalowaniu na defekacji: sulfitometrów do odmierzania ciekłego SO_2 i butli z SO_2 oraz barboterów do rozprowadzania SO_2 w soku defekowanym, nowego miernika do ścisłego mierzenia mleka wapiennego i specjalnych znaków, ułatwiających pozostawianie w defekatorze określonej ilości soku zdefekowanego, — przystąpiono do wstępnych doświadczeń laboratoryjnych, których celem było oznaczenie ilości *CaO*, potrzebnej do prawidłowego wykonania defekacji wstępnej.

Z doświadczeń tych wynikło, że wstępna dawka wapna winna wynosić ok. 0,20% *CaO* (Tabl. II). Do kontroli ilości dodanego wapna zarówno na defekacji wstępnej, jak na defekacji głównej stosowano alkalimetry Kappus'a z $\frac{n}{10}$ i $\frac{n}{1}$ kwasem. Ogólną ilość dodanego *CaO* oznaczano dokładnie w laboratorjum, stosując fenolową metodę oznaczania *CaO* w soku zdefekowanym. Do przeliczania zawartości *a g*/100 cm^3 *CaO* na %-ty *CaO* na przerobione buraki stosowano wzór:

$$x = \frac{a}{100}\left[\frac{A}{d} + \frac{p}{\gamma}\right] + 0{,}05,$$

w którym: *A* oznacza odciąg soku dyfuzyjnego (w % wagowych), *d* — ciężar właściwy soku, *p* — przybliżony % *CaO*, liczony na buraki, γ — zawartość *CaO* w mleku wapiennem, *g/l*.

Wykonanie roboty na stacji defekacji według sposobu Teatini'ego nie przedstawiało trudności. Bieg pracy na dalszych stacjach fabrycznych był normalnie dobry. Jedynie przy regulowaniu sprawy wysładzania błota napotkano początkowo trudności, wynikające zresztą z czysto miejscowych warunków. Powierzchnia cedząca I błotniarek wynosiła ok. 39 m^2 na 1000 *q* buraków; powierzchnia ogrzewalna wyparki — 144 m^2 na 1000 *q*. Krystalizacja w warnikach wszystkich trzech rzutów, według opinji gotowaczy, szła lepiej, niż przy sokach, oczyszczonych zwykłą metodą. Jakość cukru była taka sama, jak przy zwykłej robocie. Soki i produkty poddane były chemicznej kontroli trzech rodzajów: zwykłej kon-

troli fabrycznej (Tablica III*a* i III*b*), własnym analizom, wykonanym w fabryce (Tablica IV), i ściślejszym analizom produktów, wykonanym w C. L. C. (Tablica V*a* i V*b*).

Doświadczenia w cukrowni *B*, wykonane w końcu listopada i na początku grudnia, kiedy buraki i soki surowe były już gorsze, trwały: dla zwykłego sposobu dwa razy po 3½ doby, dla sposobu Teatini'ego— 5½ dób. Wykonanie nowego sposobu i tu nie nastręczyło trudności i bieg pracy na wszystkich stacjach (nie wyłączając wysładzania błotniarek) był normalnie dobry. Używano wapna: przy zwykłym sposobie —2,0% CaO, przy sposobie Teatini'ego — 1,1%. Cukier biały był prawie taki sam, ale nieco gorszy, jak przy zwykłej robocie. Soki i produkty, podobnie, jak w cukrowni *A*, poddane były potrójnej kontroli chemicznej (Tablice: VI*a* i *b*, VII, VIII *a*, *b* i *c*).

Aczkolwiek wyniki doświadczeń w cukrowni *B* w niektórych punktach są inne, aniżeli w cukrowni *A*, można wyprowadzić z całości doświadczeń następujące ogólne wnioski:

1) wprowadzenie sposobu Teatini'ego wymaga drobnych uzupełnień na jednej tylko stacji, t. j. na defekacji; urządzenie innych stacyj pozostaje bez zmian;

2) wykonanie defekacji według metody Teatini'ego nie przedstawia żadnych trudności, ale wymaga uwagi i staranności i powinno znajdować się pod stałą kontrolą;

3) na wszystkich stacjach fabryki, następujących za defekacją, robota, pomimo użycia małej ilości wapna (np. ok. 1,1% CaO na buraki), idzie — w zwykłem fabrycznem znaczeniu tego słowa — normalnie; w szczególe robota na błotniarkach idzie dobrze, t. j. błoto jest dostatecznie twarde i dobrze się wysładza;

4) przy sposobie Teatini'ego ogólny przerób fabryki nie ulega zmniejszeniu, a na niektórych stacjach może być nawet zwiększony;

5) cukier biały otrzymuje się taki sam, lub prawie taki sam ale nieco gorszy, jak cukier przy zwykłym sposobie (Tablica IX, wykresy Rys. 7 i 8);

6) sprawa zabarwienia soków i produktów przy sposobie Teatini'ego z użyciem ok. 1,1 — 1,2% CaO na buraki, w porównaniu ze zwykłą robotą z użyciem ok. 2% CaO, wymaga dalszych studjów; soki rzadkie Teatini'owskie są niewątpliwie silniej zabarwione, ale soki półgęste i gęste nie wiele się różnią od otrzymanych zwykłą metodą (wykresy Rys. 9 i 10); różnice w zabarwieniu pozostałych produktów w cukrowni *A* (Tablica X) są duże, w cukrowni *B* — znacznie mniejsze (Tablica XI i Rys. 11);

7) soki i produkty, otrzymane sposobem Teatini'ego, zawierają stale więcej jonów $Ca^{\cdot\cdot}$ (soli wapniowych).

W zakończeniu autorzy, nie wypowiadając się, w dzisiejszem stadjum badań, ostatecznie ani za, ani przeciw wprowadzeniu sposobu Teatini'ego w cukrowniach polskich, doradzają prowadzenie dalszych doświadczeń laboratoryjnych i fabrycznych, zarówno nad całością sposobu Teatini'ego jako też nad samą defekacją wstępną.

Professeur K. SMOLEŃSKI et Ingénieur M. WERKENTHIN.

Le procédé Teatini en théorie et en pratique.

Résumé.

Dans la I-re partie — partie théorétique de l'article les auteurs présentent un résumé des essais effectués en 1931 d'une part par le Docteur Vondrak, de l'autre — par le Docteur Spengler et concernant la question de la prédéfécation (chaulage préliminaire). Ces essais montrent qu'un chaulage préliminaire, effectué régulièrement (donnant un pH du jus de 11,0 environ), augmente considérablement la vitesse de la filtration des jus et réduit la coloration des jus entrant à l'évaporation et des jus denses. Il en résulte, qu'en employant 1% de CaO on peut obtenir des jus presque aussi bien épurés, comme en procédant au chaulage de la manière habituelle, en employant 2% de CaO.

Dans la II-me partie de leur communication les auteurs décrivent les essais effectués au cours de la campagne de 1931/32 dans deux sucreries polonaises (A et B). Ces essais avaient pour but la comparaison du travail par le procédé Teatini en employant 1% de CaO avec le travail ordinaire en employant 2% de CaO. Les auteurs donnent une brève caractéristique de la sucrerie A, à laquelle est annexée une grande raffinerie, et de la sucrerie B. Chacune de ces sucreries produit du sucre blanc; la première (A) — pour les besoins de la raffinerie, la seconde (B) — pour la consommation directe.

Dans la sucrerie A on contrôla le travail ordinaire — en employant 1,7% de CaO — pendant 13 jours (28-X à 3-XI) et on appliqua le procédé Teatini — en employant 1,2% de chaux — pendant 11 jours. Les travaux préparatoires consistèrent en l'installation de l'appareillage suivant au poste de chaulage: sulfitomètres pour le dosage du SO_2 liquide, bombonnes à SO_2, tuyaux pour la distribution du SO_2 dans le jus chaulé, une nouvelle mesurette pour le dosage précis du lait de chaux, indices spéciaux facilitant la définition de la quantité de jus chaulé qu'on devait retenir dans le défécateur. On procéda ensuite aux essais préliminaires, exécutés au laboratoire et devant conduire à la détermination de la quantité de CaO, nécessaire pour effectuer régulièrement la prédéfécation. Ces essais prouvèrent que la dose de chaux à employer pour la prédéfécation était 0,20% de CaO (Table II). Pour le contrôle de la quantité de chaux introduite dans le jus à la défécation préliminaire ainsi qu'à la défécation principale, on adapta des alcalimètres de Kappus, remplis des acides $^1/_{10}$ normal et $^1/_1$ normal. Afin de déterminer d'une manière plus précise la quantité totale de CaO, introduite dans le jus, on employa la méthode à l'acide phénique pour le dosage du CaO dans les jus chaulés et on procéda avec cette analyse au laboratoire-même (et non pas au poste de chaulage). Pour calculer la quantité de CaO, employée pour 100 kg de betteraves travaillées, on se servit de la formule:

$$X = \frac{a}{100}\left[\frac{A}{d} + \frac{p}{\gamma}\right] + 0{,}05,$$

dans laquelle a—signifie le nombre de grammes de CaO contenus dans 100 cm³ de jus chaulé (nombre, détermin par titrage direct ou plus précisément par la méthode à l'acide phénique — à voir ci-dessus), A — le soutirage du jus de diffusion en %% gravimétriques, d — le poids spécifique du jus brut, p — l' emploi approximatif de CaO en % du poids des betteraves, γ — la teneur du lait de chaux en CaO gr/litre.

Le travail par le procédé Tealini ne présenta aucune difficulté au poste du chaulage. Le travail aux postes suivants de l' usine était normal. Seule la régularisation du lavage des écumes aux filtres-presses offrit au commencement quelques difficultés, provenant d'ailleurs des circonstances purement locales. La surface filtrante des filtres-presses de la I-re carbonatation était environ 39 m² pour 100 tonnes de betteraves travaillées; la surface de chauffe de l'évaporation — 144 m² pour 100 tonnes de betteraves travaillées. Selon l'opinion des cuiseurs, la cristallisation des masses dans les appareils à cuire des trois jets se produisait plus facilement que pour les jus, épurés par le procédé ordinaire. La qualité du sucre, obtenu par le procédé Tealini, était la même que la qualité du sucre, obtenu par le procédé ordinaire. Les jus et les produits étaient soumis à un triple contrôle chimique: au contrôle habituel du laboratoire de l'usine (Tables IIa et IIb), aux analyses, exécutées par les auteurs sur place (Table IV), et aux analyses plus précises des produits, effectuées au Laboratoire Central à Varsovie (Tables Va et Vb).

Les essais effectués dans la sucrerie B vers la fin du mois de novembre et au commencement du mois de décembre, lorsque les betteraves et les jus étaient déjà un peu altérés, durèrent: pour le procédé ordinaire — deux périodes de temps à 3½ jours, pour le procédé Tealini — 5½ jours. Le travail par le nouveau procédé ne présenta dans la sucrerie B aucune difficulté, le travail était normalement bon à tous les postes de l'usine, le lavage des filtres-presses y compris. L' emploi de la chaux était: pour le procédé ordinaire — 2% CaO, pour le procédé Tealini — 1,1%. La qualité du sucre blanc était presque la même, mais un peu inférieure à la qualité du sucre obtenu par le procédé ordinaire. Les jus et les produits furent soumis, comme dans la sucrerie A, à un triple contrôle chimique (Tables VI a et b, VII, VIII a, b et c).

Quoique les résultats des essais dans la sucrerie B diffèrent en quelques points des résultats obtenus dans la sucrerie A, on peut tout de même déduire de l'ensemble des essais les conclusions générales suivantes:

1. L'introduction du procédé Tealini exige plusieurs installations supplémentaires à un poste seulement, notamment au poste du chaulage, l'aménagement des autres postes de l'usine reste sans changements.

2. Le chaulage des jus par la méthode Tealini ne présente aucune difficulté, mais il exige de l'attention et des soins spéciaux et doit se trouver sous un contrôle continuel.

3. Malgré la quantité réduite de chaux (par ex. 1,1% CaO), le travail sur tous les postes de l'usine avance normalement (dans le sens technique de ce mot), en particulier — le travail des filtres-presses est normal: les tourteaux sont suffisamment durs et se laissent laver normalement.

4. L'application du procédé Tealini ne produit aucune réduction du travail journalier de l'usine, à quelques postes le travail peut même être augmenté.

5. La qualité du sucre blanc est la même ou presque la même, mais un peu inférieure à la qualité du sucre obtenu par le procédé ordinaire (Table IX, courbes Fig. 7 et 8).

6. La question de la coloration des jus et des produits, obtenus par le procédé Tealini en employant 1,1—1,2 CaO % du poids des betteraves travaillées, comparée à la coloration des jus obtenus par le procédé ordinaire en employant 2% CaO, exige encore la continuation des études commencées.

Les jus précédant le poste de l' évaporation et appartenant au procédé Teatini *sont indubitablement plus colorés, mais les jus mi-denses et les jus denses diffèrent peu des jus correspondants obtenus par le procédé ordinaire (courbes Fig. 9 et 10); la différence de la coloration du reste des produits est considérable pour la sucrerie A (Table X) et moins importante pour la sucrerie B (Table XI et Fig. 11).*

7. Les jus et les produits, obtenus par le procédé Teatini, *contiennent toujours plus de ions* $Ca^{\cdot\cdot}$ *(sels de chaux).*

Sans s'énoncer ni pour ni contre l'introduction du procédé Teatini *dans les sucreries polonaises, — vu le stade, dans lequel se trouvent actuellement les essais du nouveau procédé, — les auteurs conseillent la continuation des essais sur le procédé* Teatini *en entier et sur le chaulage préliminaire en particulier (essais de laboratoire et d'usine).*

LITERATURA.

1. Prof. D. Teatini. Nouveau procédé de fabrication. La Sucrerie Belge, **49**, 1929/30, p. 363, 402.
2. Prof. D. Teatini. Le point isoélectrique du procédé Teatini. Bulletin Assoc. Chim. Sucrerie, **48**, 1931, p. 166, 194, 241.
3. Prof. D. Teatini. Sur un nouveau procédé de fabrication. Comptes-rendus du X-me Congrés de Chimie Industrielle. Chimie et Industrie **25**, 1931, p. 724.
4. Prof. D. Teatini. Examen de quelques points importants du procédé Teatini à la lumière des connaissances actuelles, des avis émis et des résultats obtenus pendant la fabrication 1930/31. Bulletin Assoc. Chim. Sucrerie, **48**, 1931, p. 423, 433.
5. Prof. D. Teatini. Le travail d'après le procédé Teatini. Journal Fabr. Sucre **72**, 1931, Nr. 1, 3 janvier.
6. Dr. Van Ginnecken. Le point isoélectrique en milieu alcalin. Journal Fabr. Sucre, **72**, 1931, Nr. 3, 17 janvier.
7. Prof. E. Saillard. Le procédé Teatini. Agriculture et Industrie, **38**, 1931, Nr. 4.
8. Dr. P. Samson. Procédé Teatini. Agriculture et Industrie **37**, 1930, Nr. 9.
9. Nouveau procédé de fabrication. Chimie et Industrie, **24**, 1930, p. 1205.
10. Nuovo processo di epurazione de sughi. Industria Sacc. Italiana, **23**, 1930, p. 491.
11. Prof. K. Smoleński. O nowym sposobie oczyszczania soków metodą Prof. Dario Teatini, Gazeta Cukrown. **67**, 1930, s. 376.
12. Prof. K. Smoleński i inż. M. Werkenthin. O nowym sposobie oczyszczania soków wg. Prof. D. Teatini'ego. Gazeta Cukrown. **68**, 1931, s. 145.
13. Dr. St. Grzybowski. O nowszych sposobach oczyszczania soku dyfuzyjnego. Gazeta Cukrown. **68**, 1931, s. 443.
14. Inż. K. Wysocki. Głosy prasy niemieckiej o sposobie Prof. Teatini'ego. Gazeta Cukrown. **69**, 1931, s. 83.
15. Ein neues Scheideverfahren. Centralblatt Zuckerind. **38**, 1930, s. 1191.
16. Dr. Troje. Ein neues Saftreinigungsverfahren und seine Erfolge im Grossbetrieb, Deutsche Zuckerind. **55**, 1930, S. 868.
17. Dr. Troje. Prof. Teatinis Veröffentlichung im Bull. Assoc. Chim. Sucrerie und einige Bemerkungen dazu, Deutsche Zuckerind. **56**, 1931, S. 991.
18. Dr. Kuhl. Zum Saftreinigungsverfahren Prof. Teatini, Centralblatt Zuckerind. **38**, 1930, S. 1214.
19. Dr. K. Solon. Die Anwendung der schwefligen Säure in der Saftreinigung. Deutsche Zuckerind, **56**, 1931, S. 119.
20. Dr. H. Claassen. Das Saftreinigungsverfahren nach Teatini. Centralblatt Zuckerind. **38**, 1930, S. 1283.
21. Dr. H. Claassen. Die Ausflockung kolloidaler Stoffe aus den Säften der Rübenzuckerfabriken, Centralblatt Zuckerind. **39**, 1931, S. 226.

22. Dr. Schander und Andere. Ueber das Saftreinigungsverfahren nach Teatini. Aussprachen auf der Versammlung zu Magdeburg. Deutsche Zuckerind. **56**, 1931, S. 143, 168.
23. Dr. O. Spengler. Das Verfahren nach Teatini, Aussprache auf der Versammlung zu Magdeburg. Deutsche Zuckerind. **56**, 1931, S. 387.
24. Dr. O. Spengler und Andere, die Scheidung von Rübensäften. Aussprachen auf der Versammlung zu Goslar. Deutsche Zuckerind. **56**, 1931, S. 534; Centralblatt Zuckerind. **39**, 1931, S. 589.
25. Dr. O. Spengler. Die Scheidung von Rübensäften, Centralblatt Zuckerind. **39**, 1931, S. 805.
26. Dr. O. Spengler und Dr. Böttger. Das Saftreinigungsverfahren nach Teatini. Zeitschr. Vereins Deutscher Zuckerind. **81**, 1931, II, S. 233.
27. Dr. O. Spengler, Dr. S. Böttger und Dr. F. Tödt. Ueber die zweckmässigste Art der Vorscheidung und die dadurch erreichbaren Vorteile. Zeitschr. Vereins Deutsch. Zuckerind., **82**, 1932, II, S. 1.
28. Dr. Vašátko. Scheidung des Rübensaftes mit verringerter Kalkgabe. Zeitschr. Čechoslov. **56**, 1931—32, S. 117.
29. Dr. Vondrák. Der Einfluss der Scheidung auf die Filtration des aussaturierten Saftes. Zeitschr. Čechoslov. **56**, 1931—32, S. 13.
30. Dr. Vondrák. Die Saftreinigung nach der Methode Teatini. Zeitschr. Čechoslov., **56**, 1931—32, S. 57.
31. Prof. E. Saillard. Comptes-rendus sur le procédé Teatini. Supplément à la Circ. Hebd. Comité Central Fabr. Sucre, **42**, 1930, Nr. Nr. 2153, 2172, 2175; **43**, 1931, Nr. Nr. 2184, 2190, 2191, 2194.
32. Articles divers sur le procédé Teatini. Journal Fabr. Sucre, **71**, 1930, Nr. Nr. 34, 44, 47, 50, 51; **72**, 1931, Nr. Nr. 14, 21.
33. Important Sugar Manufacturing Process. Empire Production and Export 1930, September.
34. The Teatini Process. International Sugar, 1930, Nr. 32.
35. Teatini Process. The Chemical Age, 1930, Nr. 571.
36. Nowa metoda oczyszczania soków. Żurnał Sach. Promyszl., **4**. 1930, s. 671.
37. Nowy sposób oczyszczania soków. Naukowi Zap. **10**, 1930, s. 221.
38. Oczyszczanie soku dyfuzyjnego wg. sposobu Teatini. Naukowi Zap. **11**, 1931, s. 381.
39. Prof. Minc i inż. Krasilszczikow. Oczyszczanie soku dyfuzyjnego wg. sposobu Unis i wg. sposobu Teatini. Naukowi Zap. **13**, 1931, s. 119.

NOWSZA LITERATURA, DOTYCZĄCA DEFEKACJI WSTĘPNEJ

40. Prof. Minc i inż. Krasilszczikow. Znaczenie uprzedniego oczyszczenia soku dyfuzyjnego. Naukowi Zap. **9**, 1930, s. 515.
41. Vlad. Staněk. Bericht über die Saturation nach Pšenička. Zeitschr. Čechoslov. **44**, 1919—20, S. 73.
42. Dr. Vondrák. Studien über die Scheidung der Diffusionssäfte mit Kalk in der Kälte. Zeitschr. Čechoslov., **48**, 1923—24, S. 433, 441.
43. J. Dědek. und F. Dolák. Adsorption auf unlösliche Kalksalze. Zeitschr. Čechoslov. **54**, 1929—30, S. 507.
44. Dr. Troje. Erfahrungen aus der Kampagne 1929. Deutsche Zuckerind. **55**, 1930, S. 550.
45. Dr. Troje. Zweckmässigste Rohsaftbehandlung bis zur I Saturation. Deutsche Zuckerind. **56**; 1931, S. 248.
46. Dr. Naehring. Einfluss der Vorscheidung auf die Verarbeitung der Säfte. Deutsche Zuckerind., **55**, 1930, S. 1353; **56**, 1931, S. 219.
47. Dr. Naehring. Zweite Kampagne Vorscheidung in der Zuckerfabrik Stöbnitz. Deutsche Zuckerind. **57**, 1932, S. 195.
48. Ing. Modrow. Zur Frage der Vorscheidung. Deutsche Zuckerind. **57**, 1932, S. 222.
49. Dr. Naehring. Entgegnung „zur Vorscheidung". Deutsche Zuckerind. **57**, 1932, S. 240.
50. Dr. Beyte. Ein Beitrag zur Vorscheidung. Deutsche Zuckerind. **56**, 1931, S. 660.
51. Dr. Beyte. Versuche über die Vorscheidung. Centralblatt Zuckerind. **40**, 1932, S. 84.
52. Dr. H. Claasen. Zur Frage der Vorscheidung. Centralblatt, **40**, 1932, S. 119.

53. Dr. J. Bergé. Neue Tatsachen über das Kalk-Kohlensäure-Verfahren. Centralblatt Zuckerind. **39**, 1931, S. 742.
54. Dr. Zscheye. Ueber den Wert der Alkalität im Scheidesafte. Deutsche Zuckerind. **56**, 1931, S. 1103.
55. Ing. Tschaskalik. Zur Wahl der Vorscheidung. Centralblatt Zuckerind. **40**, 1932 S. 246.
56. Ing. Kohlmann. Vorscheidung mit Scheidesaft. Centralblatt Zuckerind. **40**, 1932, S. 155,
57. Th. Herke und N. Rempel. Vorscheidung durch Schlammsaftrücknahme. Deutsche Zuckerind. **57**, 1932, S. 18.
58. Dr. Heyden. Die Vorzüge der Arbeitsweise mit geteilter Trockenscheidung und mit gebrochenem Kalk. Deutsche Zuckerind. **57**, 1932, S. 53.
59. Dr. Dostàl. Einfluss der Endalkalität der I Saturation und der Art der Scheidung auf die Filtrierfähigkeit. Zeitschr. Čechoslov. **56**, 1931—32, S. 169.
60. Dr. Dostàl. Einfluss der Berührung des Saftes mit Kalk nach der Saturation. Zeitschr. Čechoslov. **56**, 1931—32, S. 177.
61. Dr. Dostàl. Vergleich der gewöhnlichen Saturation mit dem Pšenička-Verfahren. Zeitschr. Čechoslov. **56**, 1931—32, S. 189.
62. Dr. Dostàl. Vergleich der Saturation nach Pšenička und Hruda. Zeitschr. Čechoslov., **56**, 1931—32, S. 265.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Warszawa, maj 1932 r.

IX

Prof. K. SMOLEŃSKI.

O normach sprawności pieców wapiennych i pomp gazowych.*)

Podstawowe zasady technologji, zgodnie z główną zasadą naukowej organizacji pracy, wymagają, ażeby zarówno całość każdego przedsiębiorstwa przemysłowego, jako też każda jego część, aż do poszczególnych maszyn i aparatów włącznie, wykazywały pewną sprawność, zbliżoną do uznanej w danym czasie, dla danego typu urządzeń technicznych, za sprawność *„normalną”* czyli *„wzorcową”*. Dzięki gorącej propagandzie, szerzonej ostatnio wśród techników cukrowniczych głównie przez p. dyr. K. Dąbrowskiego, konieczność opracowania wzorców sprawności dla poszczególnych maszyn i aparatów, stosowanych w cukrownictwie, uznawana jest już powszechnie. Nie jest dla nikogo tajemnicą, że w rozmaitych cukrowniach identyczne aparaty, posiadające te same podstawowe wymiary, wykazują niekiedy bardzo różną sprawność, wahającą się w skrajnych przypadkach o 50% i więcej. Dla braku ujawnionych publicznie i przyjętych przez zespół techników „wzorców sprawności”, różnice te uchodzą uwadze kierowników technicznych, a przyczyny, powodujące zmniejszoną sprawność, pozostają nieusunięte.

Chcąc dorzucić swoją skromną cegiełkę do budowy gmachu „Wzorców sprawności maszyn i aparatów w przemyśle cukrowniczym”, podaję w artykule niniejszym próbę ustalenia wzorców sprawności dla pieców wapiennych i pomp gazowych.

Rozumiem dobrze, iż opracowanie jakichkolwiek norm czy wzorców sprawności jest sprawą w najwyższym stopniu delikatną, wymagającą wszechstronnego rozpatrzenia, omówienia i wielokrotnego sprawdzenia. Dopiero po fachowej wymianie myśli i przyjęciu przez specjalnie do tego celu powołaną komisję normy takie nabrać mogą charakteru „wzorców”, posiadających wartość dla praktyki przemysłowej. Podane niżej normy są tylko propozycją, jako materjał do rozpatrzenia i dyskusji.

Normy, które ośmielamy się tu podać, oparte są na materjałach kilku kategoryj, a mianowicie:

*) Gaz. Cukr., **64**, 1929 r., str. 19, 77.

1) na własnem doświadczeniu autora, zdobytem w przeciągu ostatnich lat kilku przez ścisłą kontrolę i zbadanie biegu pieców wapiennych w kilkunastu cukrowniach naszych;

2) na własnych badaniach laboratoryjnych, dotyczących np. szybkości wypalania różnych gatunków wapniaka, składu chemicznego wapniaków, koksów, wypalonego wapna, ciężaru właściwego (pozornego i rzeczywistego) wapniaków i t. p.;

3) na niektórych obliczeniach, uzgodnionych z danemi praktyki,

4) na uwzględnieniu odpowiedniej literatury.

Zastrzegamy się wyraźnie na wstępie, iż omawiane przez nas normy dotyczą wyłącznie: 1) **pieców** *wapiennych* **szybowych bezpaleniskowych,** *t. zw. belgijskich, zwanych też piecami Khern'a, z ręcznem wyładowaniem*[1]; 2) **pomp** *gazowych* **tłokowych,** *suwakowych, z t. zw. wyrównaniem ciśnień.* Dotychczasowe nasze badania nie objęły ani pieców generatorowych (rzadko względnie dziś stosowanych) ani pomp obrotowych (turbokompresorów, „Elmo"), które zaczynają wchodzić w użycie w cukrowniach, całkowicie zelektryfikowanych.

I. Sprawność pieców wapiennych.

Jedyną racjonalną *normą sprawności pieca jest:* ilość wagowa wapniaka lub wapna, wypalonego w przeciągu określonego czasu (najlepiej w przeciągu doby czyli 24 godz.) przez 1 m^3 użytecznej pojemności pieca. Użyteczną pojemnością pieca belgijskiego nazywamy tu całkowitą jego pojemność (pojemność górnego i dolnego stożków) za wyłączeniem przestrzeni o wysokości 0,5 — 1,0 *m* poniżej rur odlotowych[2]. Uważamy, iż wygodniej jest podawać sprawność pieca w ilości (wagowej) wypalanego wapniaka, gdyż ilość ta określana jest faktycznie przez ważenie i liczenie ładowanych wózków.

Otóż na zasadzie doświadczeń naszych, dostatecznie zgodnych z niektóremi danemi literatury: 1 m^3 *pieca belgijskiego winien wypalać w przeciągu 24 godz. normalnie ok. 1 t = 10 q = 1000 kg wapniaka:*

$$S/_{m^3\ 24\ godz.} = \mathbf{1000}\ kg\ \textbf{wapniaka}\ (\text{suchego})$$

Norma ta została przez nas sprawdzona dla pieców różnej pojemności, od 30 m^3 do 70 m^3, i dla różnych gatunków wapniaka. Norma ta osiągnięta być może dość łatwo, o ile używa się do wypalania przeciętnie dobry wapniak i zachowuje przeciętnie normalne warunki wypalania.

Wapniaki nasze zawierają zwykle 95—97% $CaCO_3$, rzadko kiedy zawartość $CaCO_3$ spada poniżej 92—93%.

Za normalne warunki wypalania uważamy następujące. Wapniak winien być ładowany w kawałkach średniej wielkości (np. 12×8×6 cm), dostatecznie równych. Ilość koksu, odpowiednio tłuczonego, wynosi 10,5—11,5%, licząc na koks zupełnie suchy, o zawartości 85—87% *C* (węgla) i 10—12% popiołu, a wartości opałowej około 7000 *Cal*[3]). Sprawność pompy gazowej winna być odpowiednio uregulowana, tak ażeby spółczynnik nadmiaru powietrza (*m*), z którym spalany

---

[1]) Piece z mechanicznem wyładowaniem, tego lub innego systemu, badane są przez nas od lat kilku. Jednakże na zasadzie dotychczasowego materjału nie możemy uważać za ustaloną normalnej ich sprawności.

[2]) Dla osiągnięcia prawidłowego ciągu w piecu przestrzeń ta nie powinna być zapełniana wapniakiem.

[3]) Koks, faktycznie stosowany przez cukrownie, zawiera 6—12% (i więcej) wilgoci i wtedy 77—80% *C*, a wartość opałową posiada ok. 6200—6500 *Cal.* Koks taki musi być użyty w ilości odpowiednio większej, np. przy 80% *C:* ok. 11,2—12,5%.

jest koks, wynosił 1,1—1,3, przeciętnie 1,2; wtedy gaz saturacyjny posiada ok. 30,0—32,0% CO_2, przyczem zawartość CO nie powinna przewyższać 0,5—1,0%.

Przy użyciu 10,5—11,5% koksu suchego o 7000 *Cal* termiczny skutek użyteczny pieca wynosi: $\eta = 50—55\%$, jak to wynika z następującego prostego obliczenia. Pamiętając, iż na rozkład 1 *kg* $CaCO_3$ potrzebne jest 425 *Cal* i przyjmując, iż wapniak zawiera 95% $CaCO_3$, które ulegają rozkładowi, znajdziemy, iż na wypalenie 100 *kg* wapniaka trzeba użyć 425 × 95 *Cal*, które dostarczone być mają przez spalenie 10,5—11,5% koksu o $W = 7000$ *Cal*. A więc:

$$\frac{\eta}{100} \times 7000 \times 10,5 = 425 \times 95, \text{ skąd } \eta = \text{ok. } 55\%$$

lub

$$\frac{\eta}{100} \times 7000 \times 11,5 = 425 \times 95, \text{ skąd } \eta = \text{ok. } 50\%$$

Skutek użyteczny powyżej 55% (np. do 60%) zapewne może być też osiągnięty przy starannej kontroli pieca, w praktyce jednak tak wysokich spółczynników dotychczas nie stwierdziliśmy. Jedną z przyczyn, które nie pozwalają na osiągnięcie wysokich spółczynników skutku użytecznego, jest zapewne niecałkowite spalanie koksu, powodujące obecność CO w gazie.

Upuszczanie wapna i doładowywanie wapniaka winno mieć miejsce w równych odstępach czasu i dostatecznie często, najlepiej co 2 godziny. Wyciąganie wapna i ładowanie wapniaka i koksu winno być wykonywane prawidłowo, równo ze wszystkich stron. Piec winien posiadać prawidłowy profil, ażeby materjały schodziły równomiernie, a powietrze i gazy również równomiernie się podnosiły; wyloty rur gazowych winny być prawidłowo umieszczone, a rury prawidłowo między sobą połączone.

Podana wyżej sprawność pieca S, wynosząca 1000 *kg* wapniaka, wypalanego przez 1 m^3 pieca w przeciągu 24 godz., odpowiada sprawności, liczonej na wypalone wapno:

$S^1/_{m^3,\ 24\ godz.}$ = **5,8** *q* = **580** *kg* **technicznego wapna**
lub = **5,2** *q* = **520** *kg* *CaO* (wolnego, czynnego tlenku wapnia).

Wynika to z następującego obliczenia. Jako przeciętny skład wapniaka (suchego) możemy przyjąć: 95% $CaCO_3$ i 5% innych składników. Przy wypalaniu w piecu należy się starać, ażeby pewna (nieznaczna) część $CaCO_3$ pozostała raczej nierozłożona, przy całkowitym bowiem rozkładzie wapno może ulec przepaleniu, co większą pociąga za sobą szkodę, aniżeli pozostawienie nieznacznej ilości niedopału. Ta ilość niedopału w wapnie wynosi np. 2—3% $CaCO_3$, co w przeliczeniu na wapniak wynosi ok. 1,0—1,5% nierozłożonego $CaCO_3$. Przyjmując 1% nierozłożonego $CaCO_3$, znajdziemy, iż rozkładowi ulega 95—1 = 94%, które dają 52,6% CaO; otrzymamy więc ze 100 *kg* wapniaka: 52,6 + 1,0 + 5,0 = 58,6 *kg* wapna technicznego, a w niem 52,6 *kg* CaO (wolnego tlenku wapnia), czyli 89,8% CaO. Według licznych, wykonanych przez nas ostatnio analiz wapna z różnych cukrowni, przeciętnie dobre wapno zawiera 88—92% CaO (oznaczonego fenolową metodą), trafiają się jednak wapna, zawierające nawet poniżej 80% CaO.

Do obliczenia pojemności pieca lepiej jest mieć, jako normę, cyfrę, wyrażającą: *pojemność pieca w m^3, potrzebną do wypalenia 1 t = 1000 kg wapniaka przez 24 godz. ewentualnie do otrzymania 1 t = 1000 kg wapna w przeciągu tegoż czasu.* Pojemności te znajdziemy, według wyżej przytoczonych norm sprawności, jako:

P = **1** m^3 **pieca na 1000** *kg* **wapniaka, wypalanego przez 24 godz.**
lub

P′ = **ok. 2** m^3 **pieca na 1000** *kg* *CaO* **przez 24 godz.,**

czyli **ok. 1,8** m^3 **pieca na 1000** *kg* **wapna technicznego** (o 90% *CaO*)

Zagadnienie określenia sprawności pieca wapiennego sprowadza się w gruncie rzeczy do oznaczenia czasu przebywania wapniaka (i wapna) w piecu, czasu niezbędnego do normalnego wypalenia wapniaka; czas ten sumuje się z 3-ch pozycyj: czasu podegrzania wapniaka do temperatury rozkładu, czasu trwania samego rozkładu i czasu chłodzenia wypalonego wapna. Czas ten podawany (raczej przyjmowany) bywa przez różnych autorów dość różny, od 1 do 2 dób i nawet więcej. Niema w tem nic dziwnego, albowiem czas wypalania zależny jest w wysokim stopniu od całego szeregu czynników, z których najważniejszemi będą: struktura fizyczna wapniaka (stopień porowatości), wielkość kawałków (małe kawałki wypalają się szybciej niż duże), temperatura wypalania (ze wzrostem temperatury wzrasta szybkość wypalania), zawartość CO_2 w otaczającym gazie. W ścisłych badaniach, wykonanych przez nas wespół z p. H. Iwanikiem, przekonaliśmy się: 1) iż przy pozostałych równych warunkach, a więc także przy równych wymiarach kawałków, czyli przy jednakowej ich objętości, wapniaki bardziej porowate wypalają się szybciej, aniżeli bardziej zbite, jeżeli jednak jako szybkość wypalania uważać nie czas wypalania jednakowej objętości wapniaka, lecz jednakowej ich ilości wagowej (np. 100 *gr.*), to okazuje się, że czas wypalania dla wapniaków o różnej strukturze, — od najcięższych grubokrystalicznych marmurów, których pozorny ciężar właściwy wynosi 2,7, aż do lekkich porowatych, muszelkowatych wapniaków, których d_p wynosi ok. 2,0, a nawet dla bezpostaciowej kredy o d_p ok. 1,7, — czas ten jest mniej więcej ten sam. Wynika z tego, iż czas wypalania wapniaka przy użyciu kawałków o tych samych wymiarach jest mniej więcej proporcjonalny do ich pozornego ciężaru właściwego, i że lżejsze wapniaki potrzebują przebywać w piecu odpowiednio krócej, niż cięższe, bardziej zbite. Nie zmienia to jednak sprawności pieca, obliczonej w ilościach wagowych wypalanego wapniaka, gdyż, aczkolwiek bardziej lekkiego porowatego wapniaka możemy przepuścić przez piec większą objętościową ilość (więcej wózków), ilość wagowa pozostanie ta sama, co dla ciężkich wapniaków. Z tego faktu, że o ilości wypalonego wapniaka sądzi się w cukrowniach zwykle z ilości załadowanych wózków, bez uwzględnienia zmiennego ich ciężaru, zależnego od gatunku wapniaka, pochodzi mniemanie, iż ciężkie zbite wapniaki (marmury) uważać należy za trudniej wypalające się, niż lżejsze muszelkowate.

2) Co do wpływu temperatury, to znaleźliśmy, iż jest on dosyć znaczny: kawałki marmuru pewnej określonej wielkości, wypalające się w 900° w przeciągu ok. 4 godz., w 1000° — wypalają się przez 2 godz., a więc 2 razy szybciej, a w 1100 — przez 1 godz., a więc znów 2 razy szybciej, niż w 1000°. Temperatura wypalania wapniaka w piecu zależy głównie od ilości użytego koksu i od spółczynnika nadmiaru powietrza. Zmieniając te dwa czynniki, możemy dość znacznie zmienić sprawność pieca.

Obliczmy, jaki jest czas przebywania w piecu wapniaka przy przyjętej przez nas sprawności, wynoszącej ok. 1000 *kg* wapniaka na 1 m^3 pieca przez 24 godz. Ażeby rozwiązać to zadanie, trzeba wiedzieć przedewszystkiem, jaką objętość zajmuje w piecu 1000 *kg* wapniaka wraz z odpowiednią ilością koksu. Ciężar 1 m^3 wapniaka podawany jest przez różnych autorów bardzo różny; tak np. Zujew przyjmuje 1250 *kg*, Stift i Gredinger — 1400 *kg*, Kalendarz Cukrowniczy — 1500 *kg*, B. Block — 1650 *kg*. Istotnie zaś ciężar ten jest zmienny, zależnie od pozornego ciężaru właściwego wapniaka. Ciężar 1 m^3 prawidłowych i równych kawałków (np. kul) materjału stałego jest prawie niezależny od ich wielkości i równa się $\alpha \times d_p$ (*kg*), gdzie spółczynnik α jest mniej więcej stały. Dla brył wapniaka α równa się mniej więcej 600. Ze wzoru tego znajdziemy, że 1 m^3 ciężkiego krystalicznego wapniaka (marmuru) o $d_p=2{,}7$ waży: $600\times2{,}7=$ *1620 kg*. Zaś 1 m^3 lekkiego (muszelkowatego) wapniaka o $d_p=2{,}0$, waży: $600\times2=$ *1200kg*[1]). Odwrotnie, 1000*kg* ciężkiego marmuru zajmuje objętość 0,617 m^3, 1000 *kg* zaś lekkiego wapniaka — 0,833 m^3 Ciężar 1 m^3 koksu przyjmujemy równym 400 *kg*, skąd: 100 *kg* koksu zajmuje objętość — 0,25 m^3. Przyjmując zużycie koksu równe 10%, czyli na

[1]) Ten fakt, iż różnice w ciężarze 1 m^3 wapniaka mogą być dla różnych gatunków wapniaka tak znaczne — od 1200 do 1600 *kg* — nie bywa w cukrowniach dostatecznie uwzględniany. Sądzi się tam o sprawności pieca z liczby wózków, przyjmując ciężar wapniaka w wózku za stały.

1000 *kg* wapniaka — 100 *kg* koksu, znajdziemy, iż zajmie on objętość 0,25 m^3. Ponieważ jednak wapniak używamy w postaci dość grubych kawałów, koks zaś — względnie drobnych, więc znaczna część koksu zajmie puste przestrzenie między kawałkami wapniaka. Wobec tego przypuszczamy, iż koks zwiększy objętość zajmowaną przez wapniak tylko o 0,1 m^3. Razem więc z koksem zajmie 1000 *kg* ciężkiego marmuru objętość 0,717 m^3, a lekkiego wapniaka 0,933 m^3. Ponieważ według normy mamy na 1000 *kg* wapniaka w przeciągu 24 godz. 1 m^3 pojemności pieca, więc czas przebywania w piecu wyniesie: dla ciężkiego marmuru $\frac{24}{0,717}$ = ok. 34 godz., dla lekkiego wapniaka $\frac{24}{0,933}$ = ok. 26 godz. Otrzymane w ten sposób liczby są zbyt niskie, gdyż w obrachunku nie uwzględniono tego faktu, iż koks spala się w górnej połowie pieca, nie zajmuje więc w dolnej połowie żadnej objętości, oraz tej okoliczności, iż wapno zajmuje nieco mniejszą objętość, niż wapniak, mniej więcej o 15% mniejszą. Jeżeli uwzględnić i te poprawki, to znajdziemy czas przebywania dla ciężkiego marmuru ok. *38 godz.*, a dla lekkiego wapniaka ok. *29 godz.*[1])

Poszczególne cukrownie często posiadają sprawność pieca mniejszą, niż wskazane tu 1000 *kg* wapniaka na 1 m^3 pieca przez 24 godz., np. zaledwie 700 — 800 *kg* wapniaka. Niekiedy przyczyna takiej zbyt niskiej sprawności jest bardzo prosta: dla tych lub innych przyczyn cukrownia posiada zbyt silny piec na dany przerób i umyślnie odciąga mniej wapna, niżby to odpowiadało całkowitej jego sprawności. Takie obniżenie sprawności w pewnych granicach nietrudne jest do osiągnięcia przez zmniejszenie liczby lub wielkości odciągów, ładowanie grubszych kawałków wapniaka, zmniejszenie do możliwych granic ilości koksu, obniżenie ciągu przez zmniejszenie sprawności pompy gazowej i t. p. Kiedy indziej zbyt niska sprawność nie wynika z dobrej woli, lecz jest skutkiem nieprawidłowego prowadzenia pieca. Błędy mogą tu być rozmaite; nie jest celem niniejszego artykułu zajmować się tu ich wyliczaniem. Warto chyba tylko wspomnieć o tem, że jedną z przyczyn może być zbyt niska sprawność pompy gazowej.

Z drugiej strony sprawność pieca przewyższa niekiedy wskazaną tu normę, dochodząc np. do 1200 — 1300 *kg* wapniaka na m^3. Jest to albo skutkiem bardzo starannego i umiejętnego prowadzenia pieca albo umyślnego czasowego forsowania pieca, spowodowanego koniecznością otrzymywania większej ilości wapna. Najprostszym sposobem forsowania pieca jest zwiększenie ilości dodawanego koksu oraz częstsze lub większe odciągi. Rzadziej stosowane bywa tłuczenie wapniaka (ewentualnie i koksu) na mniejsze kawałki, aczkolwiek sposób ten uważać należy za bardziej racjonalny. Forsowanie pieca wymaga w każdym razie zwiększenia sprawności pompy gazowej, możliwe jest więc tam tylko, gdzie pompa posiada dostateczny zapas sprawności.

Pojemność pieca, potrzebna na 1000 *q* **buraków, przerabianych na dobę,** zależy oczywiście od procentowej ilości używanego wapna. Jeżeli, zgodnie z powyżej wskazanemi obliczeniami, przyjmiemy za normę spraw-

---

[1]) Znaczna część naszych cukrowni stosuje ciężkie wapniaki o d_p = 2,6—2,7, a że ma przytem sprawność pieca zwykle mniejszą od przyjętej przez nas za normalną, więc czas przebywania w piecu wynosi ok. 48 godz. Należy o tym fakcie pamiętać i przy wszelkich zmianach w prowadzeniu pieca sądzić o wynikach dopiero po upływie 50—60 godz.

ności pieca ok. 500 *kg* CaO (wolnego tlenku wapnia) na 1 m^3 pojemności pieca i 24 godziny, to pamiętając, iż 1% CaO wynosi na 1000 *q* buraków: 10 *q* = 1000 *kg* CaO na dobę, znajdziemy iż każdy 1% użytego CaO wymaga 2 m^3 pieca. Stąd mamy następujące normy:

Na 1000 *q* przerobionych na dobę buraków cukrownia powinna posiadać:

4 m^3 pojemności pieca przy użyciu 2% CaO (wolnego tlenku wapnia.)
5 m^3 „ „ „ „ 2½% „ „ „ „
6 m^3 „ „ „ „ 3% „ „ „ „

Uważając, iż przy współczesnej jakości soków buraczanych i przyjętych sposobach oczyszczania soków, przy normalnej robocie wystarcza aż nadto ogólne użycie 2½% CaO (z których np.: 2¼% na I defakację i ¼% na defekację II ewentualnie na oczyszczanie klarówek i t. p.), proponujemy uważać za normę:

5 m^3 pojemności pieca na 1000 *q* buraków na dobę.

W wielu przypadkach cukrownie obchodzą się dziś nawet mniejszą ilością wapna, bo 2 — 2¼% (a niekiedy nawet poniżej 2%) CaO. Z drugiej jednak strony nie da się zaprzeczyć, iż nawet dzisiaj mogą zajść przypadki, kiedy koniecznem staje się użycie większej ilości CaO, niż 2½%, np. 3% lub wyjątkowo (przerób mocno nadpsutych buraków) nawet więcej. Ktoby się chciał zgóry liczyć z takim przypadkiem, mógłby bądź postawić piec na większą sprawność, licząc np. 6 m^3 na 1000 *q* buraków, bądź też, stawiając piec na normalną sprawność, być przygotowanym na to, iż w razie koniecznej potrzeby wypadnie forsować piec, co da się zawsze wykonać, według znanych potemu sposobów, byle sprawność pompy na to pozwoliła; można też doradzać, w przewidywaniu dłuższej kampanji, przy sposobności zrobić pewien zapas wapna na okres przerobu ewentualnie nadpsutych buraków.

Reasumując, proponujemy uważać za normy sprawności pieców wapiennych t. zw. belgijskich (szybowych bezpaleniskowych):

1 m^3 użytecznej pojemności pieca na 1000 *kg* wapniaka lub na ok. 500 *kg* CaO przez 24 godz.

oraz

5 m^3 pojemności pieca na 1000 *q* buraków przez 24 godz.
(przy użyciu 2½% CaO).

II. Sprawność pomp gazowych.

Podstawową wielkością, potrzebną do obliczania sprawności pomp gazowych, jest: *sprowadzona do normalnych warunków* (t. j. do temperatury 0°, ciśnienia 760 *mm* sł. *Hg* i do suchego stanu) *objętość gazów, powstających przy wypalaniu 100 kg wapniaka.* Jako przeciętną normalną objętość taką przyjmujemy, zgodnie z poniżej przytoczonem obliczeniem jako też ze stwierdzonemi przez nas danemi praktyki:

v = 125 m^3 gazów na 100 *kg* wypalonego wapniaka.

Do obliczeń przyjmujemy, jako normalne, następujące warunki prowadzenia pieca: wapniak o 95% $CaCO_3$, całkowicie podlegającego rozkładowi; 12% koksu (wilgotnego) o 80% *C*, czyli 9,6 *kg* *C* na 100 *kg* wapniaka i spółczynnik nadmiaru powietrza $m = 1{,}1 — 1{,}3$. Obliczenie prowadzimy systemem Molowym, jak następuje. Przy wypalaniu 100 *kg* wapniaka ulega rozkładowi, w myśl równania: $CaCO_3 = CaO + CO_2$, 0,95 Mola[1]) $CaCO_3$, dając 0,95 Mola CO_2. Zawarte w koksie 9,6 *kg* *C*,

[1]) Ciężar Molowy $CaCO_3$ = 100 *kg*.

czyli 0,8 Atomu C[1]), spalone z teoretyczną ilością powietrza, dadzą, według równania $C + O_2 = CO_2$, 0,8 Mola CO_2, zużywszy 0,80 Mola O_2, które wprowadzą do gazów 0,80 × 3,76 = 3,01 Mola N_2. Przy spalaniu więc koksu z teoretyczną ilością powietrza (m = 1,0) mielibyśmy ze 100 *kg* wapniaka ogółem gazów: 0,95 + 0,80 + +3,01 = 4,76 Mola. Ponieważ 1 Mol gazu zajmuje w 0° i 760 *mm* — 22,4 m^3, objętość gazów wyniesie: 22,4 × 4,76 = 106,6 m^3. Gaz taki zawierałby teoretycznie: $\frac{(0,95 + 0,80) \times 100}{4,76} = 36,8\%$ CO_2 i 63,2% N_2. Przy nadmiarze powietrza, wynoszącym m = **1,1**, ilość CO_2 pozostanie ta sama: 0,95 + 0,80 = 1,75 Mola, ilość N_2 wyniesie: 0,80 × 1,1 × 3,76 = 3,31 Mola, a nadmiar O_2: 0,80 × 0,1 = 0,08 Mola. Ogólna ilość gazów wyniesie: 1,75 + 0,08 + 3,31 = 5,14 Mola, czyli **115,1** m^3. Gaz taki zawierałby teoretycznie: $\frac{1,75 \times 100}{5,14} = 34,0\%$ CO_2, 1,6% O_2 i 64,4% N_2. Przez podobne obliczenie znajdujemy, że przy m = **1,3**, otrzymamy gazów: 5,90 Mola, czyli **132,2** m^3 o składzie teoretycznym: 29,9% CO_2, 4,1% O_2 i 66,0% N_2. Przeciętna dla m = 1,1 i m = 1,3 wyniesie ok. **125** m^3, które przyjmujemy, jako normalną objętość gazów ze 100 *kg* wapniaka.

Sprawność pompy gazowej będziemy wyrażali w $m^3/1'$. W dalszym ciągu będziemy odróżniali:

1) *sprawność geometryczną* pompy, V_g, czyli objętość w $m^3/1'$, opisaną przez tłok pompy. Jeżeli średnica cylindra pompy = d (metr.), średnica trzona tłokowego = δ (metr.), skok tłoka = s (metr.), a liczba obrotów maszyny parowej, bezpośrednio sprzężonej z pompą gazową, wynosi n obr./1', czyli liczba skoków tłoka = 2 n/1', to sprawność geometryczna pompy wyniesie:

$$V_g = \frac{\pi}{4} (d^2 - \delta^2) \times s \times 2n \text{ w } m^3/1'.$$

Naprzykład, dla pompy gazowej posiadającej: d = 700 *mm* = 0,7 *m*, δ = 50 *mm* = 0,05 *m*, s = 700 *mm* = 0,7 *m*, n = 90, mamy:

$$V_g = \frac{\pi}{4} (0,7^2 - 0,05^2) \times 0,7 \times 180 = \text{ok. } 48 \; m^3/1'.$$

2) *sprawność wolumetryczną* pompy, V_v, czyli mierzoną w $m^3/1'$ istotną objętość gazów, pobieraną przez pompę; objętość ta jest nieco mniejsza, niż sprawność geometryczna, a to z powodu, iż gaz ssany jest nie na całej długości skoku pompy. Stosunek $\frac{V_v}{V_g} = \eta_v$ nazywamy spółczynnikiem wolumetrycznym pompy. Mamy więc:

$$V_v = \eta_v \cdot V_g$$

i odwrotnie

$$V_g = \frac{V_v}{\eta_v}.$$

Spółczynnik η_v dla pomp suwakowych z wyrównaniem ciśnień, o ile suwak jest prawidłowo ustawiony, a pompa w dobrym stanie i dobrze utrzymana[2]), wynosi 0,95 — 0,98. W dalszym ciągu będziemy liczyli η_v = 0,95. W cytowanym wyżej przykładzie:

$$V_v = 0,95 \times 48 = 45,6 \; m^3/1'.$$

3) *sprawność rzeczywistą* pompy, V_{rz}, czyli mierzoną w $m^3/1'$ objętość gazów, sprowadzoną do normalnych warunków, t. j. do 0° i 760 *mm*

[1]) Ciężar Atomowy C = 12 *kg*.

[2]) O prawidłowości ustawienia suwaka, i wogóle o prawidłowości działania pompy, sądzimy z wykresów indykatorowych.

oraz do suchego stanu. Temperatura t^0 oraz ciśnienie p (*mm* sł. *Hg*) gazu, ssanego przez pompę, są zmienne i wahają się w różnych cukrowniach (a nawet w tej samej cukrowni) we względnie dość szerokich granicach. Gaz ssany przez pompę zawiera zawsze parę wodną (wilgoć). Dla prawidłowego działania pieca konieczne jest, aby na określoną wagową ilość wapniaka, przechodzącą przez piec w przeciągu jednostki czasu (np. 1 min.), pompa zabierała określoną wagową ilość gazów, dostarczając w ten sposób piecowi określoną ilość powietrza, potrzebnego do spalania koksu. Określonej wagowej ilości gazów (o danym składzie) odpowiada określona ilość objętościowa, jeżeli objętość gazów sprowadzona jest do normalnych warunków i suchego stanu. Wyżej obliczyliśmy, iż na 100 *kg* wapniaka ilość gazów w suchym stanie wynosi normalnie 125 m^3 w 0^0 i 760 *mm*. Pewna stała wolumetryczna sprawność pompy może odpowiadać bardzo różnej sprawności rzeczywistej, zależnie od warunków, w jakich znajduje się gaz, ssany przez pompę.

Do obliczenia rzeczywistej sprawności według sprawności wolumetrycznej służy wzór następujący:

$$V_{rz} = V_v \times \frac{273}{273+t} \times \frac{p}{760}\,,$$

w którym t oznacza temperaturę gazu ssanego przez pompę, a p—cząstkowe ciśnienie suchego gazu w *mm* sł. *Hg*.

Ciśnienie suchego gazu przed pompą (ssanego przez pompę) równa się: atmosferycznemu ciśnieniu B (stan barometru w *mm*) po odjęciu od niego t. zw. ciągu c, t. j. różnicy ciśnień: atmosferycznego i gazu przed pompą, oraz po odjęciu jeszcze ciśnienia cząstkowego b pary wodnej zawartej w gazie; c i b winny być podane w *mm* sł. *Hg*. Mamy więc

$$p = B - (c + b).$$

We wzorze tym jako b podstawiamy (według znanych tablic) ciśnienie pary wodnej, nasyconej w temperaturze, jaką posiada gaz przed pompą, czyli przyjmujemy, że gaz przed pompą nasycony jest parą wodną. Przypuszczenie takie jest bardzo bliskie istotnego stanu rzeczy, gaz bowiem po przejściu przez płóczkę jest bardzo bliski stanu nasycenia w temperaturze, z jaką opuszcza płóczkę. Gaz przed pompą posiada temperaturę zwykle mało różniącą się od temperatury po płóczce, przytem najczęściej nieco niższą, może więc być także uważany za nasycony parą wodną.

Oznaczymy:

$$\frac{273}{273+t} \times \frac{B-(c+b)}{760} = \alpha\,.$$

Wtedy:

$$V_{rz} = \alpha\,.\,V_v = \alpha\eta_v V_g = \eta_{og}\,.\,V_g.$$

Spółczynnik $\eta_{og} = \alpha\eta_v$ nazwiemy **ogólnym spółczynnikiem sprawności pompy.**

Wielkość spółczynnika α waha się w dość szerokich granicach, zależnie od wysokości temperatury i ciągu, spadając wraz z ich wzrostem. Szczególnie znaczny (ujemny) wpływ okazuje tu wzrost temperatury, gdyż wpływa on podwójnie, zarówno przez ogólne zwiększenie objętości gazu, jako też przez wzrost ciśnienia cząstkowego pary wodnej. Wraz ze spadkiem spółczynnika α spada sprawność rzeczywista pompy, która jest mia-

rodajna dla sprawności pieca. To też ten, kto chce należycie wyzyskać sprawność swojej pompy, winien starać się o dostateczne chłodzenie gazu i o niski ciąg przed pompą, czyli o małe opory w piecu, płóczce i przewodach gazowych. Według pomiarów naszych: temperatura t gazu przed płóczką waha się od 20° do 40°, a „ciąg" c od 600 *mm* — 1200 *mm* sł. wody, czyli od 44 do 88 *mm* sł. *Hg*.

Poniżej podajemy tabelkę spółczynników α dla różnych wielkości t i c (dla B = 760 *mm*). Mamy tu wahania od α = 0,86 do α = 0,71. Są to różnice, na które warto zwrócić uwagę, wynoszą one bowiem ok. 20% sprawności pompy.

Tablica spółczynników α.

„Ciąg"	Temperatura		
	20°	30°	40°
600 *mm* sł. wody	**0,856**	0,712	0,759
900	0,829	**0,786**	0,733
1200	0,802	0,759	**0,708**

Do dalszych obliczeń przyjmiemy, jako przeciętną, wielkość spółczynnika α = 0,79, odpowiadającą: t = 30° i c = 900 *mm* sł. wody. Wtedy mamy:

$$V_{rz} = 0{,}79\ V_v = 0{,}79\ .\ \eta_{iv}\ .\ V_g\ .$$

Przyjmując zaś η_v = 0,95 (p. w.) mamy

$$\underline{\eta_{og}} = 0{,}79 \times 0{,}95 = \underline{0{,}75}$$

$$\text{i}\ \underline{V_{rz}} = \underline{0{,}75\ V_g}\ ,$$

odwrotnie zaś:

$$\underline{V_g} = \underline{1{,}33\ V_{rz}}\ .$$

W cytowanym przez nas przykładzie:

$$V_{rz} = 0{,}75 \times 48 = 36\ m^3/1'.$$

Najbardziej racjonalną normą sprawności pompy gazowej będzie sprawność pompy, mierzona w $m^3/1'$, potrzebna do wypalenia określonej ilości wagowej wapniaka przez dobę. Jako taką ilość przyjmiemy 1 t = 1000 *kg* wapniaka przez 24 godz. Przyjmując, iż na 100 *kg* wapniaka mamy 125 m^3 suchego gazu w 0° i 760 *mm*, znajdujemy, iż przy wypalaniu 1000 *kg* wapniaka przez 24 godz. musimy w przeciągu tego czasu odciągnąć 1250 m^3 gazu, co daje w przeciągu minuty: $\frac{1250}{1440} = 0{,}87\ m^3$.

Proponujemy więc, jako *podstawową normę dla rzeczywistej sprawności pompy gazowej* przyjąć:

V_{rz} = **0,87** $m^3/1'$ **na 1000** *kg* **wapniaka wypalonego przez 24 godz., czyli na 500** *kg* *CaO* **otrzymanego przez 24 godz.**

Przyjmując zaś, zgodnie z powyżej wykonanemi obliczeniami, iż $V_g = 1{,}33\ V_{rz}$, znajdziemy, iż za *normę geometrycznej sprawności pompy* uważać należy:

$V_g = 1{,}33 \times 0{,}87 =$ **1,15** $m^3/1'$ **na 1000** *kg* **wapniaka przez 24 godz.**

Jeżeli sprawność pieca wapiennego odpowiada przyjętej przez nas normie:

1 m^3 pojemności pieca na 1000 *kg* wapniaka wypalonego przez 24 godz., to wtedy sprawność pompy wyniesie:

V_g' = **1,15** $m^3/1'$ **na 1** m^3 **pojemności pieca wapiennego.**

Oczywiście, jeżeli piec wykazuje sprawność mniejszą, np. 800 *kg* wapniaka przez dobę, to wystarczy sprawność pompy odpowiednio mniejsza, np. na wskazaną sprawność pieca $V_g' = 0{,}92\ m^3/1'$. W razie forsowania pieca, t. j. wypalania znacznie powyżej 1000 *kg* wapniaka na dobę, sprawność pompy musi być większa od normalnej; na sprawność pieca równą 1200 *kg* z m^3 na dobę potrzebna jest sprawność pompy około 1,4 $m^3/1'$.

Sprawność pompy gazowej, potrzebna na przerób 1000 *q* **buraków na dobę,** zależy oczywiście od ilości %-ej używanego *CaO*. Przy użyciu uważanej przez nas za normalną ilości 2,5% *CaO* na buraki, czyli 2500 *kg* *CaO* przez dobę, t. j. przy wypalaniu ok. 5000 *kg* wapniaka na dobę, potrzebna *sprawność geometryczna pompy* wyniesie:

$1{,}15 \times 5 =$ **5,75** $m^3/1'$ **na 1000** *q* **buraków, przerobionych przez 24 godz.** (przy wypalaniu 2,5% *CaO* na buraki).

Przy użyciu 2% *CaO* wystarczyłaby sprawność pompy 4,6 $m^3/1'$, przy użyciu 3% *CaO* sprawność pompy wzrosłaby do 6,9 m^3.

Wobec nieuchronnych w praktyce wahań w przerobie dobowym, w ilości używanego *CaO*, w warunkach prowadzenia pieca oraz działania pompy, trzeba mieć możność regulowania w pewnych granicach sprawności pompy gazowej, aby być w stanie prawidłowo prowadzić piec wapienny na pożądaną ilość wapna. Zmusza to do stawiania pomp gazowych z pewnym zapasem ponad przyjętą normę sprawności (np. 6—6,5 m^3) oraz do posiadania przy pompie urządzeń, pozwalających zmniejszać sprawność pompy do normy lub nawet poniżej normy. Najprostszem takiem urządzeniem było dawniej zaopatrywanie pompy gazowej we własną maszynę parową. Dla pompy tłokowej, bezpośrednio sprzężonej z maszyną parową, urządzeniem takiem jest kran, łączący przewód tłoczący z przewodem ssącym.

Reasumując, proponujemy następujące *normy sprawności geometrycznej pomp gazowych* (tłokowych, suwakowych):

1,15 $m^3/1'$ **na 1000** *kg* **wapniaka wypalanego przez dobę;**
1,15 $m^3/1'$ **na 1** m^3 **pojemności pieca wapiennego** (przy normalnej sprawności pieca),
oraz **5,75** $m^3/1'$ **na 1000** *q* **buraków, przerabianych na dobę** (przy użyciu 2½% *CaO*).

W związku z artykułem niniejszym rozesłana została do wszystkich cukrowni krótka ankieta, dotycząca sprawności pieców wapiennych i pomp gazowych.

STRESZCZENIE

Proponowane są następujące normy sprawności pieców wapiennych i pomp gazowych:

1) dla pieców wapiennych szybowych bezpaleniskowych (t. zw. belgijskich):

1 m^3 pieca na 1000 *kg* wapniaka lub 500 *kg* *CaO* wypalanych na dobę oraz

5 m^3 pieca na 1000 *q* buraków, przerabianych na dobę (przy wypalaniu 2½% *CaO* na buraki).

2) dla pomp gazowych tłokowych, suwakowych:

1,15 m^3/1' sprawności geometrycznej na 1000 *kg* wapniaka wypalanego na dobę,

1,15 m^3/1' sprawności geometrycznej na 1 m^3 pieca (przy normalnej jego sprawności),

oraz 5,75 m^3/1' sprawności geometrycznej na 1000 *q* buraków, przerabianych na dobę (przy wypalaniu 2½% *CaO* na buraki).

Professeur K. SMOLEŃSKI.

Les normes de la capacité des fours à chaux et des pompes à gaz.

Résumé.

On propose les normes suivantes pour la capacité des fours à chaux et des pompes à gaz:

1. Pour les fours à chaux sans foyers extérieurs, nommés fours belges, la capacité du four doit être:

1 m^3 par 1 tonne de pierre calcaire ou par ½ tonne de CaO cuite en 24 heures et 5 m^3 pour 100 tonnes de betteraves travaillées en 24 heures (en brûlant 2½% CaO du poids des betteraves).

2. Pour les pompes à gaz, à piston et à tiroir, la capacité géométrique des pompes doit être:

1,15 m^3 par minute et par 1 tonne de calcaire cuite en 24 heures,

1,15 m^3 par minute et pour chaque mètre cube de la capicité du four à chaux (si la capicité du four à chaux est normale),

et 5,75 m^3 par minute pour 100 tonnes de betteraves travaillées en 24 heures (en brûlant 2½% CaO du poids des betteraves).

Zakopane, willa „Świetlana". 22—28 grudnia 1928 r.

X

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Wyniki ankiety o sprawności pieców wapiennych i pomp gazowych.*)

Przed paru miesiącami podałem w „Gazecie Cukrowniczej" projekt norm, określających sprawność pieców wapiennych i pomp gazowych[1]). Projekt ten w streszczeniu brzmi, jak następuje:

„Proponowane są następujące normy sprawności pieców wapiennych i pomp gazowych:

1) dla pieców wapiennych, szybowych, bezpaleniskowych (t. zw. belgijskich):

1 m^3 pieca na 1000 *kg* wapniaka lub 500 *kg* CaO, wypalanych na dobę, oraz
5 m^3 pieca na 1000 *q* buraków, przerabianych na dobę (przy wypalaniu 2,5% CaO na buraki).

2) dla pomp gazowych, tłokowych, suwakowych:

1,15 $m^3/1'$ sprawności geometrycznej na 1000 *kg* wapniaka, wypalanego na dobę,
1,15 $m^3/1'$ sprawności geometrycznej na 1 m^3 pieca (przy normalnej jego sprawności), oraz
5,75 $m^3/1'$ sprawności geometrycznej na 1000 *q* buraków, przerabianych na dobę (przy wypalaniu 2,5% CaO na buraki)".

Chcąc mieć możność porównania proponowanych przeze mnie norm z rzeczywistym stanem rzeczy w cukrowniach naszych, rozesłałem w pierwszych dniach stycznia do wszystkich cukrowni polskich ankietę następującej treści:

ANKIETA.

I. Piece wapienne.

1) Przeciętny przerób dobowy buraków w kamp. 1928/29 r. w centnarach 100 *kg* . . . .

*) Gaz. Cukr., **64**, 1929 r., str. 465.

[1]) Gaz. Cukr., t. 64 1929 r., str. 19, oraz Prace niniejsze IX.

2) Typ pieca:

a) z generatorami,

b) szybowy, t. zw. belgijski lub Kherna.

3) Liczba pieców wapiennych: . . . .

4) Pojemność każdego pieca w m^3 . . . . (całkowita geometryczna pojemność pieca, t. j. pojemność górnego i dolnego stożka).

II. Pompy gazowe.

1) Typ pompy:

a) tłokowa z wyrównaniem ciśnienia lub bez,

b) turbokompresor,

c) obrotowa ,,Elmo",

d) firma, która dostarczyła pompę: . . . .

2) Liczba pomp: . . . .

3) Wymiary każdej pompy:

a) dla pomp tłokowych: średnica cylindra . . . .
skok . . . .
liczba obrotów na minutę . . . . .

b) dla pomp obrotowych wskazać sprawność według danych firmy instalującej . . . .

4) Czy pompa prowadzona jest przez centralną maszynę, czy też posiada oddzielny cylinder parowy lub motor elektryczny?

III. Uwagi.

. . . .

W ankiecie naszej pominęliśmy, jak czytelnik widzi, pytania: jaką ilość wapniaka wypala cukrownia lub jaką otrzymuje ilość wapna, i jaki stosuje % wapna na buraki. Uczyniliśmy to rozmyślnie, wiedząc zgóry, że część fabryk poda tu nieścisłe dane, i że wnioski, oparte na tej podstawie, będą nieścisłe.

Na ankietę naszą nadesłały odpowiedź 63 cukrownie, a więc bezmała wszystkie[1]). Za uczynność tę składamy im serdeczne podziękowanie.

W tablicy I zestawione są wyniki tej ankiety. Oprócz danych, dostarczonych bezpośrednio przez fabryki, podajemy w tablicy tej następujące rubryki, obliczone przez nas według tych danych:

a) pojemność pieca w m^3 na 1000 *q* buraków, przerabianych na dobę,

b) całkowitą sprawność geometryczną pompy w m^3 na minutę,

c) sprawność geometryczną pompy w m^3 na minutę na 1000 *q* buraków na dobę,

d) sprawność pompy w m^3 na minutę na 1 m^3 pojemności pieca.

W tablicy II podajemy zestawienia głównych danych oddzielnie dla cukrowni: *a*) poznańskich i pomorskich, *b*) b. Królestwa Polskiego i *c*) Małopolski i Śląska Cieszyńskiego.

Wreszcie w tablicy III podajemy dane przeciętne: *a*) dla cukrowni poszczególnych dzielnic, *b*) według typu posiadanego pieca i *c*) przeciętną dla wszystkich cukrowni polskich. Wszystkie przeciętne obliczone są jako średnie geometryczne.

[1]) W tej liczbie: 21 cukrowni poznańskich i pomorskich, 38 — z b. Kongresówki i 4 — z Małopolski i Śląska.

Tablica I.

Sprawność pieców wapiennych i pomp gazowych w poszczególnych cukrowniach.

L. p.	Cukrownia	Przerób dobowy buraków w centn. metr.	Typ pieca	Liczba pieców	Ogólna pojemność pieców w m^3	Pojemność pieca w m^3 na 1000 q buraków	Typ pompy	Liczba pomp	Wymiary pomp. Średnica cylindra w m/m	Wymiary pomp. Skok w m/m	Wymiary pomp. Liczba obrotów na min.	Pompę prowadzi:	Sprawność geometr. pompy w m^3/min.	Sprawność geometr. pompy w $m^3/1'$ na 1000 q buraków	Sprawność pompy w $m^3/1'$ na 1 m^3 pieca	Uwagi
1	Borowiczki . . .	6 405	szybowy, belgijski	1	39,9	6,2	Tłokowa bez wyrównania ciśn.	1	550	700	90	centralna maszyna	29,9	4,7	0,75	
2	Brześć Kujawski .	14 476,2	szybowe, belgijskie	2	84,0	5,8	„Elmo" Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	2	— 600	— 800	— 125	motor elektryczny maszyna centralna	88,5	6,1	1,05	
3	Chełmica	4 966	szybowy, belgijski	1	26,5	5,3	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	500	800	80	centralna maszyna	25,1	5,0	0,95	
4	Chełmża	31 559	szybowe, belgijskie	3	93	2,9	Tłokowe z wyrównaniem ciśnień.	3	875 1 000 1 000	650 800 800	50 28 28	oddzielne cylindry	109,5	3,5	1,18	Cukrownia dokupuje wapno.
5	Choceń	5 320	szybowy, belgijski	1	35	6,6	Tłokowe z wyrównaniem ciśnień.	1	650	600	107	centralna maszyna	42,6	8,0	1,22	
6	Chodorów	11 900	szybowy, belgijski	1	68	5,7	Tłokowe zaopatrzone w klapy.	2	550	700	105	centralna maszyna	69,8	5,9	1,03	Cukrownia dokupuje wapno.
7	Chybie	5 910	szybowy, belgijski	1	35	5,9	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	790	790	30	oddzielny cylinder	23,2	3,9	0,66	
8	Ciechanów	6 500	szybowy, belgijski	1	35	5,4	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	700	600	82	centralna maszyna	37,9	5,8	1,08	
9	Cielce	3 167	szybowy, belgijski	1	18,39	5,8	Tłokowa.	1	455	600	110	centralna maszyna	21,4	6,8	1,16	
10	Czersk	4 076	szybowy, belgijski	1	25	6,1	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	520	700	90	centralna maszyna	26,7	6,5	1,07	Cukrownia dokupuje wapno.
11	Częstocice	6 630	szybowy, belgijski	1	41,4	6,2	Tłokowa.	1	650	600	100	centralna maszyna	39,8	6,0	0,96	
12	Dobre	8 653	szybowy, belgijski	1	46,1	5,3	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	650	600	114,5	centralna maszyna	45,6	5,3	0,99	
13	Dobrzelin	8 075	szybowy, belgijski	1	33,4	4,1	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	700	700	89	centralna maszyna	48	5,9	1,44	
14	Garbów	4 934	szybowy, belgijski	1	27,6	5,6	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	600	700	85	centralna maszyna	33,6	6,8	1,22	
15	Gniezno	12 320	szybowe, belgijskie	2	34	2,8	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	2	750 700	800 600	35 35	oddzielne cylindry	41,0	3,3	1,20	Dokupuje wapno.
16	Gosławice	8 028,5	szybowy, belgijski	1	60	7,5	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	550	900	125	centralna maszyna	53,4	6,7	0,89	
17	Gostyń	16 200	szybowe, belgijskie	2	84	5,2	„Elmo". „	3	—	—	—	motory elektryczne	96	5,9	1,14	
18	Guzów	5 200	generatorowy	1	23,6	4,5	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	700	600	75	oddzielny cylinder	34,6	6,6	1,47	
19	Horodenka . . .	9 100	szybowy, belgijski	1	80	8,8	Turbokompresor.	1	—	—	—	motor elektryczny	75	8,2	0,94	
20	Izabelin	4 731	szybowy, belgijski	1	56,3	11,9	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	550	700	93	centralna maszyna	31	6,5	0,55	
21	Janikowo	15 183	szybowe, belgijskie	2	100	6,6	Tłokowa.	1	900	700	60	oddzielny cylinder	53,4	3,5	0,53	
22	Józefów	5 826	generatorowy	1	37,8	6,5	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	500	800	85	centralna maszyna	26,7	4,6	0,71	
23	Karwice Jeziorany	6 200	szybowy, belgijski	1	50	8,1	Tłokowa.	2	700 550	700 700	60 40	oddzielne cylindry	45,6	7,3	0,91	
24	Korzec	3 652,6	generatorowy	1	38	10,4	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	600	700	75	centralna maszyna	29,7	8,1	0,78	
25	Kościan	16 923,3	szybowe, belgijskie	2	92	5,4	„Elmo".	4	—	—	—	motor elektryczny	128	7,6	1,39	
26	Kruszwica	18 165	szybowe, belgijskie	2	64,8	3,6	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	1 000	950	48	oddzielny cylinder	71,6	3,9	1,10	
27	Leśmierz	7 400	szybowy, belgijski	1	52	7,0	Tłokowa bez wyrównania ciśnień.	1	560	700	125	centralna maszyna	43,1	5,8	0,83	
28	Lublin	6 354	szybowy, belgijski	1	37	5,8	Tłokowa bez wyrównania ciśnień.	1	638	800	88	centralna maszyna	45	7,1	1,22	
29	Łaniętą	5 203	generatorowy	1	34,5	6,6	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	453,5	800	108	centralna maszyna	27,9	5,4	0,81	
30	Łubna	5 100	szybowy, belgijski	1	35	6,9	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	450	700	125	centralna maszyna	27,8	5,4	0,79	
31	Mała Wieś	7 238	szybowy, belgijski	1	42	5,8	Tłokowa bez wyrównania ciśnień.	1	650	700	91	centralna maszyna	42,2	5,8	1,00	
32	Mątwy.	20 640	szybowe, belgijskie	2	73,3	3,5	Tłokowa bez wyrównania ciśnień.	3	705 690 705	700 750 640	65 65 65	oddzielne cylindry	104,3	5,0	1,42	
33	Michałów	5 528,8	szybowy, belgijski	1	25,6	4,6	Turbokompresor.	1	—	—	—	motor elektryczny	35	6,3	1,37	
34	Miejska Góra . .	15 831	szybowy, belgijski	1	48,6	3,1	„Elmo".	1	—	—	—	motor elektryczny	32	2,0	0,66	Dokupuje wapno.
35	Milejów	4 949,6	generatorowy	1	51,9	10,5	Tłokowa bez wyrównania ciśnień.		600	700	90	centralna maszyna	35,6	7,2	0,69	
36	Młynów	2 950	generatorowy	1	26,6	9,0	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	600	600	80	centralna maszyna	27,1	9,2	1,02	
37	Model	3 782	generatorowy	1	29,0	7,7	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	540	700	75	centralna maszyna	24,0	6,3	0,83	
38	Nakło	12 264	szybowy, belgijski	1	40	3,3	Tłokowa.	1	900	920	41	oddzielny cylinder	48,0	3,9	1,20	
39	Nieledew	4 748	generatorowy	1	34,1	7,2	Tłokowa bez wyrównania ciśnień.	1	560	700	92	maszyna dyfuzyjna	31,7	6,7	0,93	
40	Opalenica	30 483	szybowe, belgijskie	3	112,6	3,7	„Elmo". „ Tłokowa z wyrównaniem ciśnień. „ „ „ „ „ „	5	— — 700 700 800	— — 550 550 550	— — 60 60 60	motor elektryczny „ „ oddzielne cylindry „ „ „ „	148,0	48	1,31	
41	Opole Lubelskie .	4 271,1	szybowy, belgijski	1	29,5	6,9	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	450	600	125	centralna maszyna	23,8	5,6	0,81	
42	Ostrowy	8 400	szybowy, belgijski	1	36	4,3	Tłokowa.	1	750	700	72	centralna maszyna	44,5	5,3	1,24	
43	Pakość	13 527	szybowy, belgijski	2	52	3,8	Tłokowe.	2	800 800	650 650	50 50	oddzielny cylinder	65,4	4,8	1,26	
44	Pelplin	11 627	szybowy, belgijski	1	50	4,3	„Elmo". Tłokowa. „	3	— 940 638	— 630 650	— 30 35	motor elektryczny — —	72,7	6,2	1,45	
45	Przeworsk	12 000	szybowy, belgijski	2	80	6,7	Tłokowe bez wyrównania ciśnień.	2	1 000 1 000	750 800	35 75	oddzielne cylindry	135,4	11,3	1,69	
46	Rejowiec	4 948	szybowy, belgijski	1	14,2	4,9	Tłokowa.	1	790	650	60	oddzielny cylinder	38,2	7,7	1,58	
47	Strzelce	2 750	generatorowy	1	18	6,5	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	620	600	56	oddzielny cylinder	20,3	7,4	1,13	
48	Szamotuły	11 000	szybowy, belgijski	1	21,8	2,0	„Elmo".	1	—	—	—	motor elektryczny	32	2,9	1,47	Dokupuje wapno.
49	Szpanów	7 055	szybowy, belgijski	1	25,3	3,6	Tłokowa.	1	600	700	90	maszyna dyfuzyjna	35,6	5,0	1,41	
50	Środa	13 912	szybowy, belgijski	3	80	5,7	„Elmo". „	2	— —	— —	— —	motor elektryczny „ „	64	4,6	0,80	
51	Świecie	6 391	szybowy, belgijski	1	36	5,6	Tłokowa bez wyrównania ciśnień.	1	1 000	750	25	oddzielny cylinder	29,4	4,6	0,82	
52	Trawniki	5 025	generatorowy	1	36	7,2	Tłokowa bez wyrównania ciśnień.	1	595	700	80	centralna maszyna	31,1	6,2	0,86	
53	Tuczno	12 717	szybowy, belgijski	1	70	5,5	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	700	700	125	centralna maszyna	67,3	5,3	0,96	
54	Unisław	10 032	szybowy, belgijski	1	24	2,4	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	800	700	52	oddzielny cylinder	36,6	3,6	1,52	Dokupuje wapno.
55	Wieluń	5 040	szybowy, belgijski	1	40	7,9	„Tłokowa.	1	550	750	115	centralna maszyna	41	8,1	1,02	
56	Witaszyce	19 658	szybowe, belgijskie	2	125	6,4	„Elmo". „ „	3	—	—	—	motor elektryczny	96	4,9	0,77	
57	Włostów	5 598	szybowy, belgijski	1	26,5	4,7	Tłokowa.	1	500	800	125	centralna maszyna	39,2	7,0	1,48	
58	Wożuczyn	6 491	generatorowy	1	34,6	5,3	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	500	600	109	centralna maszyna	25,7	4,0	0,74	
59	Września	13 527	szybowy, belgijski	1	40	3,0	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	1 009	700	40	oddzielny cylinder	44,7	3,3	1,12	
60	Zakrzówek	4 086	szybowy, belgijski	1	18	4,4	Tłokowa bez wyrównania ciśnień.	1	750	600	42	centralna maszyna	22,3	5,5	1,24	
61	Zbiersk	7 452	szybowy, belgijski	1	65	8,7	Tłokowa z wyrównaniem ciśnień.	1	750	700	95	centralna maszyna	58,7	7,9	0,90	
62	Zduny	12 267	szybowy, belgijski	1	50	4,1	Tłokowa bez wyrównania ciśnień.	1	800	750	70	oddzielny cylinder	52,7	4,3	1,05	Cukrownia dokupuje wapno.
63	Żnin	13 434	szybowy, belgijski	2	70	5,2	Tłokowa bez wyrównania ciśnień.	2	810 810	700 700	30	oddzielny cylinder	43,2	3,2	0,62	

Tablica II.

Sprawność pieców i pomp w poszczególnych dzielnicach.

a) Cukrownie poznańskie i pomorskie.

Nr. Cukrowni	Nazwa Cukrowni	Pojemność pieca w m^3 na 1000 q buraków	Sprawność geometr. pompy w $m^3/1'$ na 1000 q buraków	Sprawność pompy $m^3/1'$ na 1 m^3 pieca
4	Chełmża	2,9	3,5	1,18
15	Gniezno	2,8	3,3	1,20
17	Gostyń	5,2	5,9	1,14
21	Janikowo	6,6	3,5	0,53
25	Kościan	5,4	7,6	1,39
26	Kruszwica	3,6	3,9	1,10
32	Mątwy.	3,5	5,0	1,42
34	Miejska Górka . .	3,1	2,0	0,66
38	Nakło	3,3	3,9	1,20
40	Opalenica	3,7	4,8	1,31
43	Pakość	3,8	4,8	1,26
44	Pelplin	4,3	6,2	1,45
48	Szamotuły	2,0	2,9	1,47
50	Środa	5,7	4,6	0,80
51	Świecie	5,6	4,6	0,82
53	Tuczno	5,5	5,3	0,96
54	Unisław	2,4	3,6	1,52
56	Witaszyce	6,4	4,9	0,77
59	Września.	3,0	3,3	1,12
62	Zduny	4,1	4,3	1,05
63	Żnin	5,2	3,2	0,62

b) Cukrownie b. Królestwa Polskiego.

Nr. Cukrowni	Nazwa Cukrowni	Pojemność pieca w m^3 na 1000 q buraków	Sprawność geometr. pompy w $m^3/1'$ na 1000 q buraków	Sprawność pompy $m^3/1'$ na 1 m^3 pieca
1	Borowiczki . . .	6,2	4,7	0,75
2	Brześć Kujawski .	5,8	6,1	1,05
3	Chełmica	5,3	5,0	0,95
5	Choceń	6,6	8,0	1,22
8	Ciechanów	5,4	5,8	1,08
9	Cielce	5,8	6,8	1,16
10	Czersk	6,1	6,5	1,07
11	Częstocice	6,2	6,0	0,96
12	Dobre	5,3	5,3	0,99
13	Dobrzelin	4,1	5,9	1,44
14	Garbów	5,6	6,8	1,22
16	Gosławice	7,5	6,7	0,89
18	Guzów	4,5	6 6	1,47
20	Izabelin	11,9	6,5	0,55
22	Józefów	6,5	4,6	0,71
23	Karwice Jeziorany	8,1	7,3	0,91
24	Korzec	10,4	8,1	0,78
27	Leśmierz	7,0	5,8	0,83
28	Lublin	5,8	7,1	1,22
29	Łanięta	6,6	5,4	0,81
30	Łubna	6,9	5,4	0,79
31	Mała Wieś	5,8	5,8	1,00
33	Michałów	4,6	6,3	1,37
35	Milejów	10,5	7,2	0,69
36	Młynów	9,0	9,2	1,02
37	Model	7,7	6,3	0,83
39	Nieledew	7,2	6,7	0,93
41	Opole-Lubelskie. .	6,9	5,6	0,81
42	Ostrowy	4,3	5,3	1,24
46	Rejowiec	4,9	7,7	1,58
47	Strzelce	6,5	7,4	1,13
49	Szpanów . . .	3,6	5,0	1,41
52	Trawniki	7,2	6,2	0,86
55	Wieluń	7,9	8,1	1,02
57	Włostów	4,7	7,0	1,48
58	Wożuczyn	5,3	4,0	0,74
60	Zakrzówek	4,4	5,5	1,24
61	Zbiersk	8,7	7,9	0,90

c) Cukrownie Małopolskie i Śląska Ciesz.

Nr. Cukrowni	Nazwa Cukrowni	Pojemność pieca w m^3 na 1000 q buraków	Sprawność geometr. pompy w $m^3/1'$ na 1000 q buraków	Sprawność pompy $m^3/1'$ na 1 m^3 pieca
6	Chodorów	5,7	5,9	1,03
7	Chybie	5,9	3,9	0,66
19	Horodenka . . .	8,8	8,2	0,94
45	Przeworsk	6,7	11,3	1,69

TABLICA III.

Przeciętne sprawności pieców wapiennych i pomp gazowych.

Cukrownie	Pojemność pieca w m^3 na 1000 q buraków	Sprawność geometr. pompy w $m^3/1'$ na 1000 q buraków	Sprawność pompy w $m^3/1'$ na 1 m^3 pieca
Przeciętne dla wszystkich cukrowni . . .	5,1	5,3	1,05
Przeciętne dla cukrowni poznańskich i pomorskich	4,1	4,4	1,07
Przeciętne dla cukrowni byłej Kongresówki	6,3	6,3	1,00
Przeciętne dla cukrowni Małopolskich i Śląska Cieszyńskiego	6,8	7,8	1,15
Przeciętne dla cukrowni posiadających piece generatorowe	7,2	6,2	0,86
Przeciętne dla cukrowni posiadających piece szybowe, belgijskie	4,9	5,4	1,09

Z danych, zawartych w tych tablicach, wyciągniemy przedewszystkiem wnioski, dotyczące *sprawności pieców wapiennych:*

Przeciętna pojemność pieca dla wszystkich cukrowni polskich wynosi, według danych tablicy III,

5,1 m^3 na 1000 q buraków na dobę,

a więc tyle, ile miała wynosić proponowana przez nas norma (5,0 m^3).

Jeżeli natomiast porównywać będziemy przeciętne pojemności pieców dla poszczególnych dzielnic, to znajdziemy wyraźne różnice: 4,1 m^3 dla cukrowni wielkopolskich, 6,3 m^3 — dla b. Kongresówki i 6,8 m^3 — dla Małopolski i Śląska. Pomijając ostatnią dzielnicę, uważamy, iż główną przyczyną różnej przeciętnej pojemności pieców w różnych dzielnicach jest używanie niejednakowej ilości wapna do oczyszczania soków: w Wielkopolsce prawdopodobnie ok. 2%, w b. Kongresówce ok. 2,5% do 3,0%. W dalszym ciągu niniejszego artykułu będziemy mieli sposobność potwierdzić przypuszczenie, iż większość cukrowni wielkopolskich stosuje mniej wapna, niż cukrownie b. Kongresówki. Jest to pozostałość po niemieckiej metodzie roboty na cukier surowy, kiedy stosowano około 1,5%—1,8% CaO na wagę buraków. Prawdopodobne jest też przypuszczenie, że cukrownie wielkopolskie osiągają większą sprawność pojemności pieca, ale czynnikowi temu skłonni jesteśmy przypisywać mniejszą wagę.

Godną jest też uwagi różnica między przeciętną pojemnością pieców szybowych i generatorowych: 4,9 m^3 dla pierwszych i 7,2 m^3 dla ostatnich. Z danych tych wolnoby wyprowadzić wniosek, że sprawność pieców generatorowych jest mniejsza, aniżeli szybowych; przypuszczenie takie zgadzałoby się z teoretycznemi rozważaniami, dotyczącemi szybkości przenoszenia ciepła w piecach tych dwóch typów. Zauważyć zresztą

trzeba, że piece generatorowe posiada dziś nieznaczna tylko liczba cukrowni, bo zaledwie 11 z ogólnej liczby 63, i że znajdują się one wszystkie w cukrowniach o mniejszym przerobie, położonych w b. Kongresówce.

Przechodząc do rozpatrzenia sprawności pieców w poszczególnych cukrowniach (dane tablicy I i II), znajdujemy, że sprawność ta waha się w szerokich granicach: od 3,6 m^3 do 11,9 m^3 dla Kongresówki i od 2,0 m^3 do 6,6 m^3 dla Wielkopolski. Przytem pojemność poniżej 5,0 m^3 mamy w cukrowniach Kongresówki dla 8 fabryk z ogólnej liczby 38, czyli dla 21%, w cukrowniach zaś Wielkopolski — w 13 fabrykach z 21, czyli dla 62%. Nienormalnie wysokie, bo przekraczające 7,0 m^3, pojemności pieców znajdujemy wyłącznie w b. Kongresówce. Są to częściowo stare piece generatorowe, częściowo zaś — nowe piece szybowe, postawione w ostatnim czasie i obliczone, widocznie „na wyrost", w przewidywaniu dalszego znacznego zwiększenia przerobu. Nienormalnie niskie pojemności pieców, poniżej 3,5 m^3, znajdujemy wyłącznie w cukrowniach wielkopolskich. Zapytane przez nas cukrownie te wyjaśniły, iż, oprócz wapna, wypalanego we własnych piecach, stosują wapno dokupywane, w ilości ok. 0,4%—0,6% na buraki, używając ogółem 1,5%—2,0% wapna, przyczem gazu saturacyjnego cukrowniom tym naogół wystarcza, jedna tylko z nich uskarża się, iż „od czasu do czasu odczuwa brak gazu". Ilość CO_2 w gazie saturacyjnym przewyższa zawsze, jak wiemy, znacznie (mniej więcej dwukrotnie) ilość, potrzebną teoretycznie do odsaturowania otrzymanej z pieca ilości CaO. Mamy więc zawsze możność odsaturowania pewnej ilości wapna dokupionego. Ilość ta zależy od szeregu czynników, jako to: od ilości koksu, dodanego do wapniaka, od stopnia wyzyskania CO_2 w kotłach saturacyjnych i t. p. W jednym z następnych artykułów rozpatrzymy szczegółowo sprawę wpływu każdego z tych czynników na ilość dokupionego wapna, którą można dodać na saturację.

Reasumując, dochodzimy do wniosku, że podana przez nas norma — 5,0 m^3 pojemności pieca wapiennego na 1000 q buraków, przerabianych na dobę, — nie jest zbyt surowa, i przy stosowaniu ok. 2,5% CaO na buraki z łatwością może być osiągnięta, przy użyciu zaś ok. 2,0% CaO zredukowana być może do 4,0 m^3, a przy dokupywaniu w tym ostatnim przypadku wapna — nawet do 3,0—3,5 m^3 na 1000 q buraków na dobę.

Wielkość poszczególnych pieców waha się w granicach pojemności od 17 m^3 (Nr. 15) do 80 m^3 (Nr. 19).

Przechodząc do omówienia *sprawności pomp gazowych*, zauważymy przedewszystkiem, że przeciętna dla wszystkich cukrowni sprawność geometryczna pomp gazowych, liczona w $m^3/1'$ na 1000 q przerabianych na dobę buraków, wynosi

$$5{,}3\ m^3/1',$$

a więc wielkość bliską do proponowanej przez nas normy: 5,75 $m^3/1'$. Przeciętne dla poszczególnych dzielnic wynoszą: 4,4 m^3 dla cukrowni wielkopolskich, 6,3 m^3 — dla b. Kongresówki i 7,8 m^3 dla Małopolski. Wytłumaczenia tych różnic należy szukać w tych samych czynnikach, które braliśmy pod uwagę, omawiając przyczyny różnic, występujących, w przeciętnej pojemności pieców w różnych dzielnicach, t. j. przedewszystkiem w użyciu różnej ilości wapna do oczyszczania soków w każdej z tych dzielnic, a w związku z tem — w różnej pojemności pieców, przypadającej na 1000 q buraków. Sprawność geometryczna pompy,

przypadająca na m^3 pojemności pieca, — która to sprawność jest właściwą miarą dostosowania pompy do pieca, — wynosi przeciętnie dla wszystkich cukrowni 1,05 m^3/1', wielkość prawie identyczną z proponowaną przez nas normą: 1,15 m^3/1'. Wielkość ta różni się też bardzo mało dla poszczególnych dzielnic, wynosząc: 1,07 m^3 dla Wielkopolski, 1,00 m^3 — dla Kongresówki i 1,15 m^3 dla Małopolski. Porównywując też samą wielkość dla pieców generatorowych i szybowych, znajdujemy dla pierwszych sprawność znacznie mniejszą od podanej przez nas normy, bo zaledwie 0,86 m^3/1'; fakt ten znajduje wytłumaczenie we wspomnianej już wyżej mniejszej sprawności tych pieców w porównaniu z piecami szybowemi.

Przechodząc do rozpatrzenia sprawności pomp w poszczególnych cukrowniach (dane tablicy I i II), znajdujemy, że sprawność ta, liczona w m^3/1' i na 1000 *q* buraków, waha się w szerokich granicach: od 4,0 m^3 do 9,2 m^3 dla Kongresówki i od 2,0 m^3 do 7,6 m^3 dla Wielkopolski. Wahania te naogół odpowiadają wahaniom w pojemności pieców wapiennych na 1000 *q* buraków, ale mamy też tu i liczne wyjątki. Co dotyczy sprawności pomp, liczonej na m^3 pieca, to tu mamy dla Kongresówki wahania od 0,55 m^3 do 1,58 m^3, a dla Wielkopolski — od 0,66 m^3 do 1,59 m^3. Uważna analiza danych, dotyczących poszczególnych cukrowni, prowadzi do wniosku, że sprawność pompy, wynosząca poniżej 0,95 m^3 lub powyżej 1,30 m^3, uznana być winna za nienormalną, świadczącą o dysproporcji między pojemnością pieca i sprawnością pompy. Dysproporcja ta w poszczególnych cukrowniach przez rozmaite może być spowodowana przyczyny. Sprawność pompy poniżej 0,95 m^3 w większości przypadków (we wszystkich prawie przypadkach, dotyczących Kongresówki) związana jest z posiadaniem przez cukrownię pieca zbyt silnego w stosunku do przerobu, pieca, pracującego z niską sprawnością. Sprawność pompy wyznacza górną granicę sprawności pieca i w omawianych przypadkach sprawność pompy lepiej jest dostosowana do wielkości przerobu, niż pojemność pieca, która jest zbyt wielka. Sprawność pompy powyżej 1,30 m^3, niezależnie od przyczyn, przez jakie została wywołana, pozwala forsować piec, t. j. wypalać na m^3 pieca i na dobę więcej, niż 1000 *kg* wapniaka. Przy normalnej natomiast sprawności pieca otrzymuje on w tym przypadku zbytni nadmiar powietrza, co wywołuje niską zawartość CO_2 w gazie i zwiększa straty ciepła. Zaradzić temu można przez zaopatrzenie pompy w kran (wentyl), łączący przewód ssący z tłoczącym, i częściowe przymykanie takowego. W każdym razie, mając do wyboru między zbyt wysoką i zbyt niską sprawnością pompy w stosunku do pojemności pieca, lepiej z dwojga złego wybrać to pierwsze, t. j. wyższą sprawność pompy, która pozwoli w razie potrzeby zwiększyć sprawność pieca ponad normę.

Reasumując rozpatrzenie danych ankiety, w części, dotyczącej pomp gazowych, dochodzimy do wniosku, że proponowaną przez nas normę: 1,15 m^3 geometrycznej sprawności pompy na m^3 pieca — można uznać za prawidłową, odpowiadającą normalnej sprawności pieca. Co dotyczy sprawności pompy na 1000 *q* buraków, to ta zależy oczywiście od ilości stosowanego wapna; przy wypalaniu 2,5% CaO proponowana przez nas norma: 5,75 m^3/1' — może być uznana za prawidłową; przy wypalaniu 2,0% CaO sprawność ta może być obniżona do 4,5 m^3. Ze względu na możność forsowania pieca wskazane jest ustawianie pompy o sprawności raczej nieco większej ponad normę.

Co dotyczy *typu pomp*, stosowanych przez nasze cukrownie, to 52

cukrownie z 63, czyli 82%, stosuje pompy tłokowe. Z powodu przepuszczenia przez niedopatrzenie nasze odpowiedniej rubryki w ankiecie, cukrownie nie zaznaczyły wyraźnie w odpowiedziach, czy posiadana przez nie pompa tłokowa jest suwakową, czy też klapową. Wiadomo nam jednak z innych źródeł, że są to przeważnie pompy suwakowe. 14 cukrowni zaznaczyło wyraźnie, że posiadają pompy tłokowe *bez* wyrównania ciśnienia; 26 — z wyrównaniem ciśnienia; 23 — nie dało wyraźnej odpowiedzi na to pytanie. W pompy obrotowe typu t. zw. „Elmo" zaopatrzone są 9 cukrowni, posiadających ogółem 18 takich pomp, każda o sprawności 32 $m^3/1'$. Turbokompresory ustawione są zaledwie w 2 fabrykach. W 32 cukrowniach pompy gazowe prowadzone są przez centralną maszynę parową, z którą są bezpośrednio sprzężone; w 21 fabrykach posiadają oddzielne cylindry parowe; w 11 — sprzężone są z motorami elektrycznemi („Elmo" i turbokompresory).

Dla lepszego zilustrowania danych ankiety zestawiliśmy je jeszcze w postaci wykresu, ujętego w ten sposób, że na osi odciętych ułożone są kolejno cukrownie w porządku wzrastającej pojemności pieca na 1000 *q* buraków na dobę, na osi zaś rzędnych:

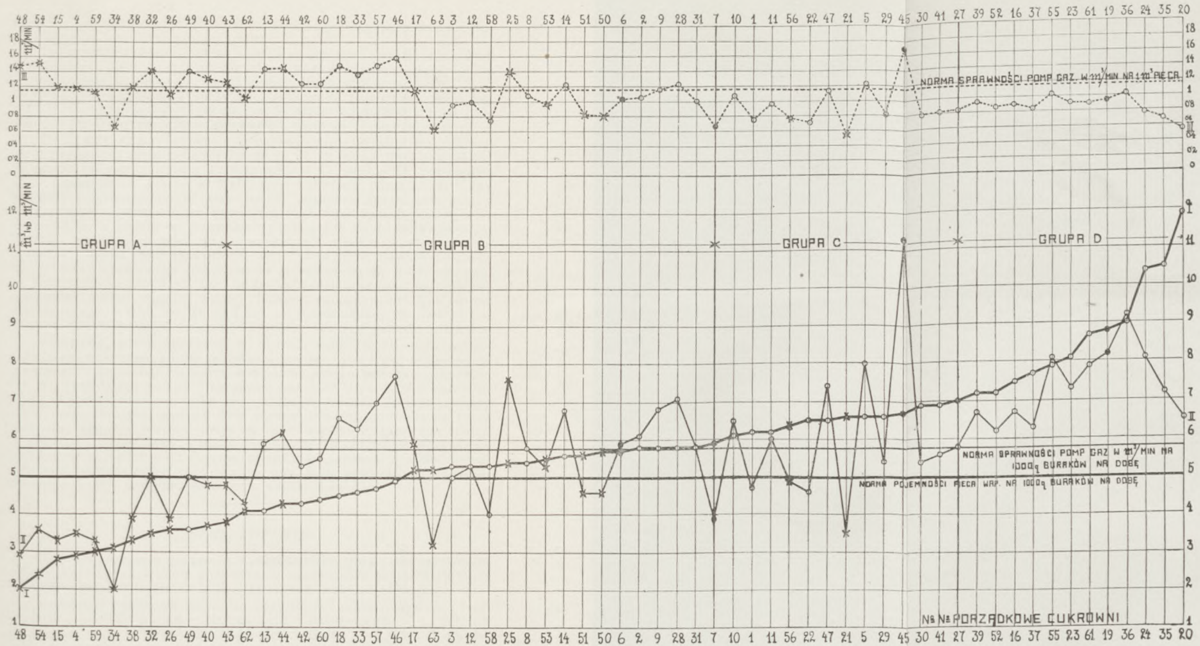
dla krzywej I — I — pojemność pieca w m^3 na 1000 *q* buraków na dobę,
dla krzywej II — II — sprawność pompy w $m^3/1'$ na 1000 *q* bur. na dobę,
dla krzywej III — III — sprawność pompy w $m^3/1'$ na m^3 pieca.

Na krzywych tych cukrownie b. Kongresówki oznaczono kółkami, wielkopolskie — krzyżykami, małopolskie — punktami.

Wykres ten pozwala nam podzielić cukrownie polskie, według sprawności posiadanych przez nie pieców wapiennych i pomp gazowych, na 4 odrębne grupy:

Do grupy pierwszej, którą nazwiemy grupą *A*, zaliczymy cukrownie, posiadające piece wapienne o pojemności poniżej 4,0 m^3 na 1000 *q* buraków, przerabianych na dobę. Z ogólnej liczby 12 cukrowni, które należą do tej grupy, mamy 11 cukrowni wielkopolskich i 1 zaledwie — z b. Kongresówki. Cukrownie poznańskie, należące do tej grupy, jak już o tem mówiliśmy wyżej, stosują naogół mniej wapna, aniżeli większość cukrowni w Kongresówce. Te z pomiędzy nich, które posiadają pojemność pieca poniżej 3,0 m^3, dokupują wapno w ilości 0,4% — 0,6% na buraki. O niektórych z nich wiadomo nam z innych źródeł, że osiągają one sprawność pieca wyższą od przyjętej za normę; dotyczy to np. cukrowni Nr.Nr. 38, 26, 49. Stosunek sprawności pompy do pojemności pieca jest we wszystkich tych fabrykach, za wyjątkiem jednej (Nr. 34), większy od 1,0, dochodząc do 1,42.

Do grupy drugiej, którą nazwiemy grupą *B*, należą cukrownie o pojemności pieca od 4,0 do 6,0 m^3 na 1000 *q* buraków. Mamy w tej grupie ogółem 26 cukrowni, w tej liczbie: 16 — w Kongresówce i 8 — wielkopolskich. Są to cukrownie o pojemności pieców najbardziej zbliżonej do proponowanej przez nas normy. Stosunek sprawności pompy do pojemności pieca w podgrupie, obejmującej piece o pojemności 4,0 do 5,0 m^3, jest znacznie wyższy od 1,0, dochodząc aż do 1,58 (Nr. 46). Fabryki tej podgrupy mogą osiągać sprawność pieca normalną lub nawet powyżej normy. W podgrupie, obejmującej piece o pojemności od 5,0 do 6,0 m^3, sprawność pomp jest w przeważającej liczbie przypadków po-



WYKRES DO ARTYKUŁU PROF. K. SMOLEŃSKIEGO „WYNIKI ANKIETY O SPRAWNOŚCI PIECÓW WAPIENNYCH I POMP GAZOWYCH"

KRZYWE: I POJEMNOŚĆ PIECÓW WAPIENNYCH W M³ NA 1000q BURAKÓW NA DOBĘ. II SPRAWNOŚĆ POMP GAZOWYCH W M³/MIN NA 1000q BURAKÓW NA DOBĘ. III SPRAWNOŚĆ POMP GAZOWYCH W M³/MIN NA 1 M³ PIECA.

1 BOROWICZKI
2 BRZEŚĆ-KUJAWSKI
3 CHEŁMICA
4 CHEŁMŻA
5 CHOCEŃ
6 CHODORÓW
7 CHYBIE
8 CIECHANÓW
9 CIELCE
10 CZERSK
11 CZĘSTOCICE
12 DOBRE
13 DOBRZELIN
14 GARBÓW
15 GNIEZNO
16 GOSŁAWICE
17 GOSTYŃ
18 GUZÓW
19 HORODENKA
20 IZABELIN
21 JANIKOWO
22 JÓZEFÓW
23 KARWICE-JEZIORANY
24 KORZEC
25 KOŚCIAN
26 KRUSZWICA
27 LEŚMIERZ
28 LUBLIN
29 ŁANIĘTA
30 ŁUBNA
31 MAŁA-WIEŚ
32 MĄTWY
33 MICHAŁÓW
34 MIEJSKA-GÓRKA
35 MILEJÓW
36 MŁYNÓW
37 MODEL
38 NAKŁO
39 NIELEDEW
40 OPALENICA
41 OPOLE-LUBELSKIE
42 OSTROWY
43 PAKOŚĆ
44 PELPLIN
45 PRZEWORSK
46 REJOWIEC
47 STRZELCE
48 SZAMOTUŁY
49 SZPANÓW
50 ŚRODA
51 ŚWIECIE
52 TRAWNIKI
53 TUCZNO
54 UNISŁAW
55 WIELUŃ
56 WITASZYCE
57 WŁOSTÓW
58 WOŻUCZYN
59 WRZEŚNIA
60 ZAKRZÓWEK
61 ZBIERSK
62 ZDUNY
63 ŻNIN

Rys. 12.

niżej normy — 5,75 $m^3/1'$. Fabryki tej podgrupy osiągają sprawność pieca normalną lub nieco poniżej normy.

Do grupy trzeciej, którą nazwiemy grupą *C*, należą cukrownie o pojemności pieca od 6,0 do 7,0 m^3 na 1000 *q* buraków. Mamy w tej grupie ogółem 13 cukrowni, w tej liczbie: 10 — w Kongresówce i 2 — w Wielkopolsce. Stosunek sprawności pompy do pojemności pieca jest w tych cukrowniach, za wyjątkiem Nr. 45, niższy od normy, t. j. od 1,15. Fabryki tej grupy pracują ze sprawnością pieca nieco poniżej normy.

Do grupy czwartej, którą nazwiemy grupą *D*, zaliczamy cukrownie o pojemności pieca powyżej 7,0 m^3 aż do 12 m^3 na 1000 *q* buraków. W grupie tej mamy ogółem 12 cukrowni, w tej liczbie 11, położonych w b. Kongresówce, i 1 — w Małopolsce, cukrowni poznańskich o tak znacznej pojemności pieca niema wcale. Stosunek sprawności pompy do pojemności pieca jest we wszystkich tych cukrowniach poniżej normy — 1,15, a prawie we wszystkich poniżej 1,0. Są to oczywiście cukrownie, posiadające piece nieproporcjonalnie wielkie w stosunku do przerobu. Główna część tych pieców są to piece stare, postawione przed 25—30 laty (w ich liczbie jest 6 pieców generatorowych), kiedy stosowano jeszcze często 3,0—3,5% *CaO* na buraki i obliczano piece na mniejszą sprawność, aniżeli osiągana dzisiaj. Kilka z pomiędzy nich postawione zostały niedawno (np. Nr. Nr. 61 i 19), przyczem nadano im większą pojemność prawdopodobnie w przewidywaniu dalszego wzrostu przerobu.

Sprawność pomp gazowych w różnych cukrowniach ulega naogół mniejszym wahaniom, aniżeli pojemność pieców, i jest lepiej dostosowana do wielkości przerobu. Rażącym wyjątkiem jest tu pozornie cukrownia Nr. 45, posiadająca pompy o sprawności 11,3 $m^3/1'$ na 1000 *q* buraków. Cyfra ta jednak wskazuje tylko maksymalną sprawność, do jakiej pompy dojść mogą; fabryka posiada dwie pompy tłokowe, prowadzone przez oddzielne cylindry parowe, przez co może regulować sprawność pomp w zależności od potrzeby, i nigdy zapewne nie dochodzi do wyzyskania całkowitej ich sprawności. Uwaga ta dotyczy zapewne i wielu innych cukrowni, posiadających zbyt silne pompy, bądź prowadzone przez oddzielne cylindry, bądź zaopatrzone w wentyl regulujący.

STRESZCZENIE.

W pracy niniejszej podane są wyniki ankiety, dotyczącej sprawności pieców wapiennych i pomp gazowych w cukrowniach polskich. Wyniki te zestawione są w tablicach I, II i III oraz na wykresie (Rys. 12).

Przeciętna pojemność pieca dla wszystkich cukrowni wynosi 5,1 m^3 na 1000 *q* buraków na dobę; dla cukrowni wielkopolskich — 4,1 m^3, dla b. Kongresówki — 6,3 m^3, dla Małopolski i Śląska — 6,8 m^3. Z ogólnej liczby 63 cukrowni — 11 posiada piece generatorowe, pozostałe 52 — piece szybowe, t. zw. belgijskie. Pojemność poszczególnych pieców waha się od 17 m^3 do 80 m^3.

Przeciętna sprawność pomp dla wszystkich cukrowni wynosi 5,3 $m^3/1'$ na 1000 *q* buraków na dobę; dla cukrowni wielkopolskich — 4,4 $m^3/1'$, dla b. Kongresówki — 6,3 $m^3/1'$ i dla Małopolski — 7,8 $m^3/1'$. Sprawność pomp, przypadająca na m^3 pieca, wynosi przeciętnie dla wszystkich cukrowni, 1,05 $m^3/1'$; dla cukrowni wielkopolskich — 1,07 $m^3/1'$, dla b. Kongresówki — 1,00 $m^3/1'$, dla Małopolski — 1,15 $m^3/1'$. W 52 cukrowniach

działają pompy tłokowe, w 9 — obrotowe „Elmo", w 2 — turbokompresory. W 32 cukrowniach pompy sprzężone są z centralną maszyną parową, w 21 — posiadają oddzielne cylindry parowe, w 11 sprzężone są z motorami elektrycznemi.

Na zasadzie wyników ankiety cukrownie polskie podzielić można według sprawności pieców wapiennych i pomp gazowych na 4 grupy:

1) grupa *A*, o pojemności pieca poniżej 4,0 m^3 na 1000 *q* buraków (12 fabryk), obejmuje prawie wyłącznie cukrownie poznańskie, stosujące ok. 2,0% wapna, przyczem wiele z pomiędzy nich dokupuje ok. 0,4%—0,6% wapna. Sprawność pomp na m^3 pieca przewyższa 1,0 m^3/1'. Cukrownie te osiągają przeważnie sprawność pieca wyższą od przyjętej za normę (1000 *kg* wapniaka na m^3 pieca i dobę).

2) grupa *B* obejmuje cukrownie o pojemności pieca od 4,0 m^3 do 6,0 m^3 na 1000 *q* buraków na dobę (26 fabryk, przeważnie w b. Kongresówce). Są to cukrownie o sprawności pieca i pompy najbardziej zbliżonych do przyjętych za normalne.

3) grupa *C* obejmuje cukrownie o pojemności pieca od 6,0 m^3 do 7,0 m^3 (13 fabryk, prawie wszystkie w b. Kongresówce). Sprawność pomp na m^3 pieca — poniżej normy. Cukrownie te pracują ze sprawnością pieca poniżej normy.

4) grupa *D* obejmuje cukrownie o pojemności pieca powyżej 7,0 m^3 aż do 12 m^3 na 1000 *q* buraków (12 fabryk, prawie wyłącznie w b. Kongresówce); tu należy główna część pieców generatorowych. Sprawność pompy na m^3 pieca — znacznie poniżej normy. Cukrownie te posiadają piece nieproporcjonalnie wielkie w stosunku do przerobu.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

Résultats d'une enquête sur la capacité des fours à chaux et des pompes à gaz.

Résumé.

On présente les résultats d'une enquête concernant la capacité des fours à chaux et des pompes à gaz dans les sucreries polonaises. Ces résultats sont recueillis dans les Tables I, II et III et dans le diagramme (Fig. 12).

La capacité moyenne des fours à chaux pour toutes les sucreries polonaises est de 5,1 m^3 pour 100 tonnes de betteraves travaillées en 24 heures; pour les sucreries de la Grande Pologne — 4,1 m^3, pour celles de l'ancienne Pologne du Congrès — 6,3 m^3, pour les sucreries de la Petite Pologne et de la Silésie — 6,8 m^3.

Du nombre total de 63 sucreries — 11 possèdent des fours à chaux avec foyers extérieurs, le reste — en nombre de 52 — des fours à chaux sans foyers extérieurs, nommés fours belges. Les capacités des différents fours à chaux varient entre 17 m^3 et 50 m^3.

La capacité moyenne des pompes à gaz pour toutes les sucreries est de 5,3 m^3 par minute pour 100 tonnes de betteraves travaillées en 24 heures; pour les sucreries de la Grande Pologne — 4,4 m^3 par minute, pour celles de l'ancienne Pologne du Congrès — 6,3 m^3 par minute et pour les sucreries de la Petite Pologne — 7,8 m^3 par minute.

La capacité des pompes qui correspond à un mètre cube de la capacité des fours à chaux est en moyenne pour toutes les sucreries 1,05 m³ par minute; pour les sucreries de la Grande Pologne — 1,07 m³ par minute, pour celles de l'ancienne Pologne du Congrès — 1,00 m³ par minute, pour les sucreries de la Petite Pologne — 1,15 m³ par minute. 52 sucreries possèdent des pompes à piston, 9 — des pompes rotatives du système „Elmo", 2 — des turbocompresseurs. Dans 32 sucreries les pompes à gaz sont accouplées avec les machines à vapeur centrales, dans 21 sucreries les pompes possèdent leurs propres cylindres à vapeur, dans 11 — les pompes sont accouplées avec des moteurs électriques.

Les résultats de l'enquête permettent de diviser les sucreries polonaises en quatre groupes, selon la capacité des fours à chaux et des pompes à gaz.

1. Le groupe A (12 usines), ayant la capacité des fours inférieure à 4,0 m³ pour 100 tonnes de betteraves, est constitué presque exclusivement par les sucreries de la Posnanie, qui emploient près de 2,0% de chaux et qui font venir additionnellement près de 0,4 — 0,6% de chaux. La capacité des pompes à gaz pour un mètre cube de la capacité des fours à chaux surpasse 1,0 m³ par minute. La plupart des sucreries de ce groupe atteint un débit des fours à chaux supérieur au débit accepté comme norme (100 tonnes de calcaire par mètre cube de la capacité du four et en 24 heures).

2. Le groupe B (26 usines, pour la plupart dans l'ancienne Pologne du Congrès) comprend les sucreries ayant des fours à chaux de la capacité de 4,0 m³ à 6,0 m³ pour 100 tonnes de betteraves travaillées en 24 heures. La capacité des fours et des pompes à gaz de ce groupe de sucreries est la plus rapprochée de la capacité, admise comme norme.

3. Le groupe C (13 usines, presque toutes dans l'ancienne Pologne du Congrès) comprend les sucreries ayant des fours à chaux de la capacité de 6,0 à 7,0 m³ pour 100 tonnes de betteraves travaillées en 24 heures. La capacité des pompes à gaz par mètre cube des fours à chaux est inférieure à la norme. Le débit des fours pour ce groupe de sucreries est inférieur au débit normal.

4. Le groupe D (12 usines, presque exclusivement dans l'ancienne Pologne du Congrès) comprend les sucreries possédant des fours à chaux, dont la capacité surpasse 7,0 m³ et atteint 12 m³ pour 100 tonnes de betteraves; à ce groupe appartient la plupart des fours avec foyers extérieurs. La capacité des pompes à gaz par mètre cube de la capacité des fours est considérablement inférieure à la norme. Les sucreries de ce groupe possèdent des fours à chaux trop grands par rapport au travail des usines.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Kwiecień 1929 r.

XI

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. W. REICHER.

Dalsze badania nad piecami wapiennemi.*)

Piece wapienne były jedną ze stacyj fabrycznych, która już od początku naszej pracy w C. L. C stała się przedmiotem wielostronnego z naszej strony badania. W staraniach naszych wychodziliśmy z założenia, że od prawidłowego prowadzenia pieca wapiennego, zapewniającego otrzymywanie potrzebnej ilości wapna i gazu oraz najlepszą ich jakość, w wysokiej mierze zależy prawidłowe wykonanie oczyszczania soków i najlepszy efekt tego oczyszczania.

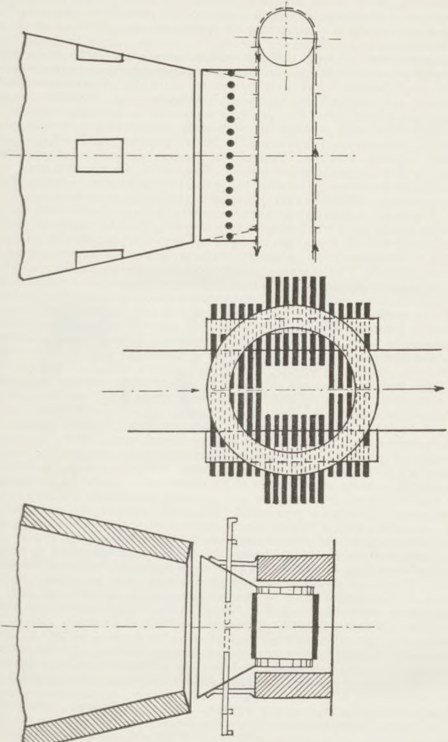
Wyniki badań naszych nad piecami wapiennemi częściowo zostały już dawniej podane do wiadomości publicznej w artykułach drukowanych w „Gazecie Cukrowniczej", a zebranych w „Pracach Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego w latach 1926 i 1927"[1]), częściowo zaś wykorzystane w wykładach, które mieliśmy na „Kursach dla techników cukrowniczych" w r. 1928 p. t.: „Piece wapienne" i „Oczyszczanie soków".

a) Dalsze nasze badania nad piecami wapiennemi, wykonywane stale wspólnie z p. inż. W. Reicherem, dotyczyły przedewszystkiem studjów nad t. zw. „*automatycznemi*" *piecami wapiennemi*. Badanie działania automatycznego pieca firmy H. Löhnert, opisanego już dawniej, uzupełnione zostało przez dodatkowe badania w cukrowniach: Zbiersk i Horodenka. Badania te potwierdziły naogół opinję, wypowiedzianą przez nas już dawniej, że urządzenie do automatycznego wyładowania firmy H. Löhnert działa dość sprawnie przy sprawności pieca wynoszącej do ok. 6 — 7 *q* wapniaka na 1 m^3 pojemności pieca, czyli ok. 2/3 normalnej

---

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 64.

[1]) Prof. K. Smoleński i inż. W. Reicher, Studja nad piecami wapiennemi, Gaz. Cukr. t. 62, 1928 r., str. 217 i dal.; Prof. K. Smoleński, Obliczenie spółczynnika nadmiaru powietrza etc. według analizy gazu saturacyjnego, Gaz Cukr. t. 62, 1928 r. str. 161; Prof. K. Smoleński i inż. W. Reicher, Rzeczywisty i pozorny ciężar właściwy wapniaków i koksów oraz ich porowatość, Gaz. Cukr., t. 62, 1928 r., str. 693; Prof. K. Smoleński i inż. W. Reicher, Ciekawy przypadek nieuregulowanego biegu pieca wapiennego, Gaz. Cukr., t. 61, 1927 r. str. 904; Prof. K. Smoleński, Szybka ocena dobroci wapna, Gaz. Cukr. t. 61, 1927 r. str. 935; Prof. K. Smoleński, O konieczności stałego oznaczania *CaO* w soku defekowanym, Gaz. Cukr., t. 62, 1928 r. str. 1.



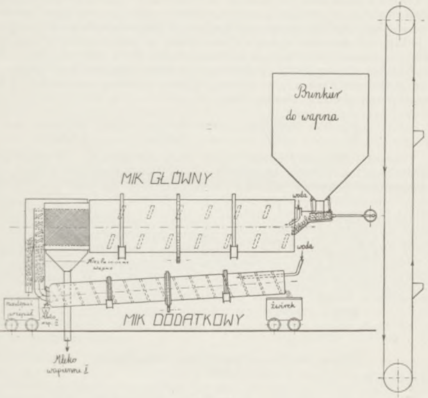
Ryc. 13.

sprawności (10 q na 1 m^3 pieca), którą przy prawidłowem urządzeniu i robocie z łatwością można osiągnąć przez prawidłowo wykonywane ręczne wyładowanie. Urządzenie do automatycznego ładowania działa sprawnie.

Poczynione też były próby oceny badawczej automatycznego pieca firmy Škoda (w cukrowni Łubnej), również opisanego przez nas już dawniej. Jednakże, z powodów od nas niezależnych, objektywnej oceny wartości tego urządzenia, na zasadzie kilkudniowego badania, wyprowadzić nie potrafiliśmy. Piec posiadał pojemność w stosunku do przerobu buraków dwa razy większą od normalnej. Urządzenia do wyładowania wapna, przenoszenia i ładowania do Mik'a, pomimo parokrotnych przeróbek, działały wadliwie. Sprawność pompy gazowej niedopasowana była do ilości wypalanego wapniaka. Bieg pieca, dla różnych przyczyn, był nierównomierny. Wszystko to, jak łatwo zrozumieć, przeszkadzało prawidłowemu wnioskowaniu o wartości urządzenia wyładowczego.

Lepszym skutkiem uwieńczone zostały badania nasze nad innym nowym typem pieca wapiennego, który będziemy tu dalej nazywali piecem automatycznym *K*. Piece tego typu pracują w dwóch naszych cukrowniach: *Kr.* i *W.* Urządzenie do automatycznego wyładowania wapna jest następujące. (Rys. 13). Pod dolnym wylotem pieca umieszczona jest skrzynia z blachy żelaznej w postaci koryta o trapezoidalnym przekroju; oś podłużna koryta wyciągnięta jest w kierunku ustawionego pod niem gracowego przenośnika. Skrzynia ta tworzy w ten sposób przejście od kolistego dolnego wylotu pieca (o średnicy w cukrowni *Kr.* = 1300 *mm*) do przenośnika (którego szerokość w tejże cukrowni wynosi 500 *mm*). Ścianki boczne skrzyni, idące w kierunku przenośnika, tworzą z poziomem kąt ok. 52°, dostateczny do schodzenia wapna; ścianki: przednia i tylna — kąt ok. 80°. U dołu bocznych ścianek skrzyni, w odpowiednie otwory, wstawiane są z obydwóch stron, w liczbie kilkunastu, grube pręty żelazne (ruszty), leżące poprzecznie do długości (kierunku ruchu) przenośnika, w takiej odległości jeden od drugiego, iżby większe kawałki wapna nie mogły przechodzić przez odstępy między niemi; pręty mogą być przesuwane w jednym lub w drugim kierunku, t. j. wbijane lub wyciągane, tak że wapno w tej lub innej części skrzyni — w jej podłużnym przekroju — może albo spoczywać na ruszcie albo spadać na przenośnik. Tuż pod skrzynią umieszczony jest poziomy przenośnik gracowy (przypominający grabkowy przenośnik krajanki), służący do wyładowania i przenoszenia wapna. Wyładowanie odbywa się perjodycznie, w cukrowni *Kr.* w ten sposób, że główna część rusztów (ruszty środkowe) jest stale prawie całkowicie wysunięta (otwarta), tak że wapno spoczywa na korycie przenośnika; przenośnik, który w przerwach pozostaje bez ruchu, co pewien czas, np. co 2 godziny, zostaje puszczony w ruch, a po wyciągnięciu i przeniesieniu potrzebnej ilości wapna znów zatrzymany. W cukrowni *Kr.* przenośnik ten podaje wapno do drugiego poziomego przenośnika, posuwającego się w stosunku do pierwszego pod kątem prostym; dalej wapno podawane jest podnośnikiem kubełkowym do góry i spada do silosa (bunkra), zawierającego znaczny zapas wapna, wystarczający na dłuższy przeciąg czasu. W ten sposób wyładowanie z pieca i lasowanie wapna są od siebie w znacznej mierze uniezależnione. Piece tego typu w cukrowni *Kr.* pracują już ok. 5 lat z całkowitem powodzeniem, jak to widać z następujących danych. Na przerób 17 000 — 19 000 q buraków (1927 i 28 r.) w zupełności wystarczają dwa piece tego typu o ogólnej pojemności razem ok. 65m^3, czyli sprawność pieców wynosi ok. 3,6 m^3 pieca na 1000 q buraków

(za normę uważane jest 5 m^3); rozchód koksu ok. 10 — 10,5% na wapniak; gaz, przy odpowiedniem uregulowaniu pompy, stale jest dobry, zawierając ok. 30 — 31% CO_2; wapno stale dobrze wypalone; liczba robotników na całej stacji wapiennej wynosi: 1 dozorca, 5 robotników, dowożących kamień i koks do dwóch pieców z odległości 50 — 100*m*, 2 robotników przy ładowaniu pieca (ładowanie było zwykłe ręczne) i 1 robotnik przy uciągach i lasowaniu.



Rys. 14.

W tej samej cukrowni ustawione są do lasowania wapna aparaty typu Mik'a (Rys.14), lecz znacznie udoskonalone, pozwalające na lepsze wyzyskanie wapna. Składają się one z dwóch bębnów obrotowych, z których pierwszy duży służy do głównego lasowania: wapno i woda przechodzą w nim, jak zwykle, drogę współprądową; w końcowej części bębna bęben całkowity zastąpiony jest przez sitowy, najsampierw o drobnych otworkach, przez które odcedza się mleko wapienne, a dalej — o grubszych otworach, przez które wypadają, oddzielnie odprowadzane, grudki niezlasowanego do końca wapna; nie lasujące się większe kawałki, przeszedłszy i przez drugie sito, wypadają oddzielnie z bębna. Niezlasowane do końca grudki kierowane są do drugiego małego (o małej średnicy) bębna obrotowego, w którym poddane są dodatkowemu lasowaniu, z zastosowaniem przeciwprądu między grudkami i wodą. Z tego drugiego Mik'a wychodzi mleko wapienne o 8° — 10° *Bé* i odpadki nie zawierające już zupełnie zdolnego do lasowania wapna.

W cukrowni *W*. piec typu *K* w latach 1927/28 i 28/29 działał niedostatecznie sprawnie dla całego szeregu defektów, które później zostały stopniowo usunięte. Jest to piec duży o pojemności ok. 65 m^3, zaopatrzony w urządzenie do automatycznego ładowania firmy Löhnert, pracujący wspólnie z drugim zwykłym piecem o pojemności ok. 60 m^3.

b) Studja nasze nad piecami wapiennemi dawały nam często możność czynienia ciekawych spostrzeżeń nad *nienormalnym biegiem pieców* (jak np. opisany przez nas już dawniej w Gaz. Cukr. „Ciekawy przypadek nieuregulowanego biegu pieca wapiennego"), nad przyczynami nienormalności i sposobami ich usunięcia. Damy tu kilka ciekawszych przykładów. W jednej z cukrowni wykrywaliśmy stale w gazie saturacyjnym jednoczesną obecność dość znacznych zawartości O_2 i CO, np. CO_2 — 24,0, O_2 — 6,6%, CO — 3,4%. Pobraliśmy wtedy jednocześnie próby gazu: a) bezpośrednio z pieca, z przestrzeni górnej nad wapniakiem i b) z komunikacji przed płóczką; analizy dały.

a) CO_2 — 36,5%; O_2 — 0,1%; CO — 3,5%
b) „ 26,0; „ 5,8%; „ 2,6%

Staranne oględziny górnej części pieca udowodniły, że znaczne ilości „fałszywego" powietrza trafiały do gazu, wychodzącego z pieca, przez nieszczelności pokrywy, dzwona i kominka, sam zaś piec, pomimo dostatecznej sprawności pompy, otrzymywał niedostateczną ilość powietrza.

Bardzo odpowiedzialnym przypadkiem jest prowadzenie kilku pieców, — szczególniej kiedy są one różnej pojemności i sprawności, — od jednej wspólnej pompy lub od złączonego z sobą zespołu pomp. Łatwo się wtedy zdarzyć może, że piece pracują niejednakowo, gdyż jeden z nich otrzymuje np. za mało, a drugi za dużo powietrza. W jednej cukrowni, gdzie ogólny gaz posiadał np. skład następujący:

$$CO_2 — 33{,}0\%;\quad O_2 — 1{,}5\%;\quad CO — 4{,}5\%,$$

gaz z pieca *A* dawał gaz:

$$CO_2 — 35{,}0\%;\quad O_2 — 0{,}2\%;\quad CO — 6{,}0\%,$$

a z pieca *B*:

$$CO_2 — 25{,}2\%;\quad O_2 — 3{,}7\%;\quad CO — 1{,}2\%.$$

Chcąc uniknąć w takim przypadku nieprawidłowego biegu pieców, należy przy dwóch jednakowych i jednakowo prowadzonych piecach przez odpowiedni układ komunikacyj i płóczek osiągnąć, np. u wylotu obydwóch pieców, jednakowy ciąg, a przy niejednakowych i różnie prowadzonych piecach (czego wogóle trzeba unikać) — ustawić np. na komunikacji, prowadzącej od słabszego pieca, zasuwę i tak ją regulować, ażeby każdy piec otrzymał właściwą ilość powietrza.

W kilku cukrowniach, które posiadały pompy gazowe zbyt silne w stosunku do pracy pieca, przez co piec otrzymywał zbyt znaczny nadmiar powietrza, co ujemnie odbijało się na składzie gazu i ilości koksu, próbowaliśmy z dobrym skutkiem zmniejszyć sprawność pompy przez łączenie komunikacji ssącej z tłoczącą zapomocą kranu i odpowiednie regulowanie otwarcia kranu. O ile gaz po płóczce był dostatecznie zimny (np. posiadał 15° —20°), to udawało się zmniejszyć rzeczywistą sprawność pompy o 15 — 20% (a nawet do 25%), przyczem temperatura gazu przed pompą wzrastała do 50° — 55°, co przy należytem smarowaniu pompy

można jeszcze było tolerować. Ażeby w ten sposób zmniejszyć sprawność pompy jeszcze znaczniej (np. o 40 — 50%), należy komunikację tłoczącą łączyć ze ssącą przed płóczką, ażeby gaz ogrzany przez kompresję w pompie uległ ponownemu ochłodzeniu.

c) Doświadczenie, nabyte przy badaniach nad piecami wapiennemi, pozwoliło nam w ostatnich latach wielokrotnie udzielić poszczególnym cukrowniom fachowych *porad w sprawie prowadzenia i przebudowy pieców*. Opiszemy tu niektóre z nich. Cukrownia *M*. na początku kampanji 1928/29 r. zwróciła się do nas z prośbą o pomoc w uregulowaniu pieca, który dawał wapno złe i w niedostatecznej ilości, pomimo że pojemność jego była aż nadto dostateczna dla danego przerobu. Po przyjeździe na miejsce przekonaliśmy się, że piec szedł zupełnie różnie z dwóch przeciwległych sobie stron: z jednej strony posiadał zbyt wysoki i rozciągnięty żar i dawał wapno wyraźnie przepalone, z drugiej — był zbyt chłodny i dawał dużo niedopału. Przyczynę złego udało się nam odnaleźć w nieprawidłowym rozkładzie materjałów, zasypywanych do pieca. Piec zaopatrzony został przed kampanją w urządzenie do automatycznego ładowania firmy H. Löhnert. Monter firmowy, jak nam mówiono, chcąc na swoją rękę udoskonalić urządzenie, czy poprostu przez pomyłkę, zestawił mechanizm w ten sposób, iż dzwon był podnoszony do góry i lej otwierany jeszcze przed wysypaniem mieszaniny wapniaka i koksu do rynny, doprowadzającej ją do leja. Mieszanina ta, nabywszy w dość spadzistej rynnie znacznego rozpędu, wpadała do leja z jednej jego strony (przeciwległej do rynny) i tam z powodu niejednakowej inercji kawałków wapniaka i koksu w znacznej części rozdzielała się, tak iż jeden bok pieca otrzymywał wapniak z dużym nadmiarem koksu, a przeciwległy mu z niewystarczającą ilością koksu. Po przerobieniu załadowania, według naszych wskazówek, na normalne, ustawiane przez firmę H. Löhnert w innych cukrowniach, — przy którem materjał załadowany zostaje do leja jeszcze zamkniętego przez opuszczony dzwon, poczem dopiero ten ostatni podnosi się i wapno z koksem wpadają do pieca, — udało się po krótkim czasie doprowadzić piec do normalnego stanu.

Cukrownia *W*., posiadająca piec wyżej opisanego typu *K*, nie mogła osiągnąć dla tego pieca dostatecznej sprawności. Urządzenie do wyładowania zostało przerobione według naszego projektu; przeróbka polegała głównie na zwiększeniu kąta pochylenia boków skrzyni i na daniu bardziej szerokiego przenośnika, w celu bardziej równomiernego odciągania wapna ze środka i z boków pieca.

Cukrownia *Ch*. miała zamiar budować nowy piec wapienny o znacznie większej pojemności zamiast starego, który dawał niedostateczną ilość wapna. Ponieważ, według przyjętych przez nas norm pojemność pieca wydała nam się zupełnie dostateczną dla danego przerobu, zaproponowaliśmy fabryce wykonanie przez nas szczegółowej ekspertyzy pieca i odszukanie przyczyny niedostatecznej sprawności pieca. Ekspertyza wykazała, że główną przyczyną niedostatecznej sprawności pieca była niedostateczna do prawidłowego spalania koksu ilość powietrza, trafiająca do pieca, co znów wywołane było: a) przez trafianie do gazu, wychodzącego z pieca, znacznej ilości powietrza „fałszywego", głównie przez nieszczelność kominka (przed uszczelnieniem kominka 26,9% CO_2, po uszczelnieniu — 31,7%), b) przez wadliwą konstrukcję i złe działanie płóczki gazowej, która chłodziła gaz zaledwie do 50° — 55°, przez co rzeczywista sprawność pompy zmniejszona zostaje o 20 — 25%; c) przez

wadliwe działanie pompy gazowej membranowej (Herbinger'a), w której membrany często ulegają zanieczyszczeniu pyłem i smołą, przez co sprawność pompy zostaje znacznie obniżona.

Wielu cukrowniom służyliśmy także poradami przy wyborze najodpowiedniejszego gatunku wapniaka; przy opinjowaniu w tej sprawie, oprócz analizy wapniaka, kierujemy się jeszcze: jego ciężarem właściwym (pozornym) oraz oznaczeniem szybkości wypalania (porównaj dalej) i jakością wapna, otrzymanego przy próbnem wypalaniu w temperaturze 1000°.

O porady w sprawie pieców wapiennych zwracały się także do nas w ostatnich czasach parokrotnie cukrownie zagraniczne.

d) Doświadczenie, nabyte przez nas w sprawie pieców wapiennych, ośmieliło nas do próby ustalenia *wzorców sprawności dla pieców wapiennych i pomp gazowych*. Wnioski swoje w tej sprawie ogłosiliśmy w swoim czasie drukiem [1]), ograniczamy się więc tu tylko do ich streszczenia:

„Proponowane są następujące normy:

1) dla pieców wapiennych szybowych bezpaleniskowych (t. zw. belgijskich):
   1 m^3 pieca na 1000 *kg* wapniaka lub 500 *kg* CaO, wypalonych na dobę oraz
   5 m^3 pieca na 1000 *q* buraków, przerobionych na dobę (przy wypalaniu $2\frac{1}{2}\%$ CaO na buraki);
2) dla pomp gazowych tłokowych, suwakowych:
   1,15 $m^3/1'$ sprawności geometrycznej na 1000 *kg* wapniaka wypalanego na dobę,
   1,15 $m^3/1'$ sprawności geometrycznej na 1 m^3 pieca (przy normalnej jego sprawności),
   oraz 5,75 $m^3/1'$ sprawności geometrycznej na 1000 *q* buraków, przerobionych na dobę (przy wypalaniu $2\frac{1}{2}\%$ CaO na buraki)".

Jednocześnie zebraliśmy dane o sprawności pieców wapiennych i pomp gazowych w cukrowniach naszych, i ogłosiliśmy je drukiem w „Gazecie Cukrowniczej" [2]).

Przez ogłoszenie tych dwóch prac usunęliśmy, jak się nam zdaje, dużo nieporozumień i rozbieżności, istniejących zarówno wśród danych literatury naszej i zagranicznej, jako też w umysłach techników cukrowniczych, a przez podanie racjonalnie uzasadnionych „wzorców" sprzyjamy lepszemu wyzyskaniu pieców i pomp.

Kończąc o piecach wapiennych, raz jeszcze zwracamy uwagę pp. cukrowników, że C. L. C. posiada obecnie duże doświadczenie we wszystkich sprawach, dotyczących budowy, prowadzenia i kontroli pieców, i chętnie podejmuje się udzielania porad w tym zakresie.

STRESZCZENIE.

W dalszych studjach nad piecami wapiennemi autorzy zajmowali się głównie badaniem pieca z mechanicznem wyładowaniem wapna typu *K* (Rys. 13). Do wyciągania wapna służy skrzynia, zaopatrzona w przesu-

[1]) Prof. K. Smoleński, O normach sprawności pieców wapiennych i pomp gazowych Gaz. Cukr., 64, 1929 r., str. 19 i 77. Oraz Prace niniejsze IX.

[2]) Prof. K. Smoleński, Wyniki ankiety o sprawności pieców wapiennych i pomp gazowych, Gaz. Cukr., 64, r. 1929, str. 465. Oraz Prace niniejsze X.

walne ruszty, pod któremi znajduje się przenośnik gracowy. Rys. 14 podaje urządzenie do lasowania wapna, składające się z dwóch aparatów Mik'a, niezlasowane grudki, oddzielone z I aparatu, lasują się w drugim aparacie, w przeciwprądzie z wodą.

Opisano kilka przypadków nieprawidłowego biegu pieców wapiennych i sposoby zaradzenia; zwrócono uwagę na sposób jednoczesnego prowadzenia kilku pieców od jednej pompy oraz na sposób zmniejszenia sprawności pompy.

Przytoczono kilka przykładów porad fachowych, udzielonych cukrowniom w sprawie prowadzenia i przebudowy pieców.

Professeur K. SMOLEŃSKI et Ingénieur W. REICHER.

Continuation des études sur les fours à chaux.

Résumé.

En continuant leurs études sur les fours à chaux, les auteurs s'arrêtent surtout sur le four à chaux du type K (Fig. 13) à déchargement mécanique de la chaux calcinée. Le défournement de la chaux calcinée s'effectue à l'aide d'une caisse, munie d'une grille mobile, sous laquelle se trouve un transporteur à bouloirs. L'installation servant à l'extinction de la chaux est montrée sur la Fig. 14; cette installation consiste en deux appareils Mick. Les morceaux de chaux, qui n'ont pas subis l'extinction dans le I-er tambour, en sont éliminés et passent dans le II-me tambour, où ces morceaux sont soumis à l'extinction dans un contrecourant d'eau.

On décrit ensuite plusieurs cas d'une marche irrégulière des fours à chaux et les moyens d'y remédier. On dirige l'attention sur la manière de procéder, lorsque on veut conduire simultanément plusieurs fours à chaux à l'aide d'une pompe à gaz, et les moyens de réduire le débit des pompes à gaz.

On communique quelques exemples des conseils techniques, donnés aux sucreries et ayant rapport à la conduite et à la reconstruction des fours à chaux.

XII

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. W. REICHER.

Charakterystyka i ocena wapn, stosowanych w polskich cukrowniach. *)

Przypisując duże znaczenie dla sprawy oczyszczania soków jakości używanego wapna, zarówno pod względem jego składu chemicznego jako też niektórych cech fizycznych, a przekonawszy się już z dawniejszych naszych badań, że wśród wapn, stosowanych przez nasze cukrownie, odnaleźć można zarówno bardzo dobre jak i zupełnie złe, postanowiliśmy zbadać wapna z większej liczby cukrowni, ażeby ustalić normy, którym winno odpowiadać dobre wapno. Próbki wapn pobrane były przez nas osobiście, jako prawidłowe średnie, w tych okresach pracy pieca, kiedy bieg jego był w pospolitem znaczeniu tego słowa — normalny.

Wykonanie badania niniejszego połączone było dla wielu oznaczeń, szczególniej dla niektórych oznaczeń fizyko-chemicznych, ze szczegółowem opracowaniem metodyki.

Z licznych wykonanych analiz podajemy wyniki dla 5 wapn, wypalanych z wapniaków różnego pochodzenia, a mianowicie:

Wapno Nr. I, — z Kieleckiego (Sitkowieckiego) marmuru,
,, Nr. II, — z Rudnik pod Częstochową,
,, Nr. III, — z Piechcina pod Inowrocławiem,
,, Nr. IV, — z miejscowego Małopolskiego wapniaka,
,, Nr. V, — z ,,Wapienna'' pod Barcinem (Poznańskie).

Zewnętrzne cechy wapn, ocenione ,,na oko'', były następujące:

I — zupełnie białe, b. ścisłe;
II — barwy kremowo-słabozielonkawej, dość lekkie i miękkie;
III — białe z odcieniem kremowo-szarym, dość ścisłe;

*) Gaz. Cukr., 68, 1931 r., str. 92.

IV — białe ze słabym odcieniem szarawo-brudnawym, budowa drobno muszelkowata, średnio twarde, lekkie;

V — białe z odcieniem brudnawo-szarawym, ścisłe.

Tu zauważymy, że wapna bardziej lekkie i miękkie (np. Nr. II i IV) przedstawiają tę niedogodność, że dają w piecu więcej miału i pyłu.

Badanie składu chemicznego. Tablica I daje zestawienie analiz całkowitych badanych wapn.

TABLICA I.

Analizy całkowite wapn.

Nr.	Rodzaj oznaczenia	Wapno I	Wapno II	Wapno III	Wapno IV	Wapno V
1	CaO	93,37	93,27	93,93	94,54	91,70
2	MgO	0,48	0,68	0,87	1,05	1,75
3	SiO_2	0,38	2,64	3,05	0,62	3,02
4	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,20	0,50	0,81	0,40	1,22
5	SO_3	0,10	0,18	0,30	0,30	0,60
6	CO_2	2,95	1,64	0,70	2,08	0,22
7	Woda związana	2,32	1,03	0,11	0,88	1,38

Obliczając ilość niedopału według wykrytych ilości CO_2, znajdziemy:

w wapnie I — niedopału 6,70%
II — „ 3,73%
III — „ 1,59%
IV — „ 4,73%
V — „ 0,50%

Za normalną ilość niedopału należy uważać ok. 2—3%; wapna: IV, a tem bardziej I, należy uznać za niedopalone; wapno V — za zbytnio wypalone, co jest też niepożądane dlatego, że wtedy część wapna może ulec przepaleniu.

Niektóre wapna (I, II, V) zawierają dość znaczną ilość wody związanej, a więc zlasowanego już wapna (jedna wagowa część wody lasuje ok. 3 części wapna), pomimo że próbki pobrane były bezpośrednio przy wyładowaniu pieca i przechowane w zalutowanych puszkach. Wapno może ulegać częściowemu lasowaniu w dolnej części pieca przez zetknięcie z wilgotnem powietrzem.

Pod względem ilości szkodliwych składników [SiO_2, Al_2O_3, SO_3, MgO (?)] najlepszem jest wapno I (z Kieleckiego marmuru), najgorsze—V, które zawiera znaczne ilości $SiO_2 + Al_2O_3$ (4,24%), MgO (1,75%) i SO_3 (0,60%), razem 6,59% domieszek.

Oznaczenie ilości czynnego wapna. Rzeczywista wartość techniczna zależy nie od ogólnej ilości CaO, przytoczonej w rubryce I,

lecz od ilości wolnego „czynnego" wapna, łatwo i szybko reagującego z sokiem. Tę zawartość wapna oznaczyliśmy 3-ma metodami: a) fenolową, stosując 5% roztwór fenolu, b) cukrzanową, stosując 10%-wy roztwór cukru w ilości 500 cm^3 na 2,5 *gr* wapna, i c) przez bezpośrednie mianowanie kwasem solnym wobec fenoloftaleiny.

Tablica II podaje osiągnięte wyniki:

TABLICA II.

Zawartość czynnego CaO w wapnach

Rodzaj wapna	Metodą fenolową	Metodą cukrzanową	Bezpośredniem mianowaniem
I	88,1%	88,6%	88,2%
II	88,9	88,2	90,7
III	91,2	90,9	92,9
IV	91,1	90,5	90,0
V	88,0	87,7	89,5

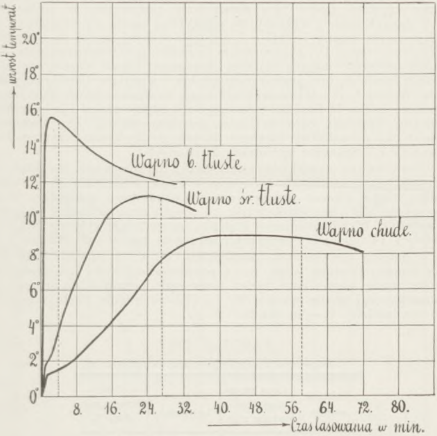
Jak widzimy, wszystkie trzy metody dały, zgrubsza biorąc, jednakowe wyniki. Ze specjalnie wykonanych przez nas doświadczeń przekonaliśmy się, że 5%-owy roztwór fenolu rozpuszcza także bardzo dobrze *MgO* (ok. 0,34 *gr* w 100 cm^3), również rozpuszcza się *MgO*, aczkolwiek znacznie słabiej, w 10% roztworze cukru na zimno, tak iż dane tablicy II dotyczą właściwie *CaO* razem z *MgO*.

Z danych tablicy II, a także z wielu innych naszych oznaczeń, wynika, iż „normalne" nasze wapna zawierają ok. 88 — 92% wolnego *CaO*. Napotykaliśmy jednak także wapna o zawartości wolnego *CaO* poniżej 80%!

Przydatność wapna i otrzymanego z niego mleka wapiennego do celów cukrowniczych nie da się należycie ocenić na zasadzie li tylko analizy chemicznej. Naprzykład, na zasadzie wykonania tylko oznaczenia wolnego *CaO*, bez wykonania całkowitej analizy, która jest sprawą uciążliwą, doszlibyśmy do przekonania, że wszystkie zbadane wapna są mniej więcej jednakowo dobre. Na zasadzie całkowitej analizy przypuszczalibyśmy, że wapno V jest podejrzane, jako zawierające dużą ilość szkodliwych domieszek, w mniejszej mierze dotyczyłoby to wapn II i III. Wiemy jednak, że jest pewna ważna cecha wapna, która zapomocą analizy chemicznej, za wyjątkiem skrajnych przypadków, nie może być ustalona, jest nią t. zw. „tłustość" lub „chudość". Wapno tłuste lasuje się szybko z wydzieleniem znacznej ilości ciepła, chude — powoli z wydzieleniem mniejszej ilości ciepła; tłuste daje znacznie większą objętość „ciasta" wapiennego, niż chude; tłuste, wreszcie, daje mleko wapienne powoli osiadające, chude — szybko. Przy pewnem doświadczeniu można wapno tłuste odróżnić od chudego przez próbne lasowanie. Według obserwacyj i niektórych doświadczeń piszącego te słowa, zgodnych z opinją wielu techników cukrowniczych, wapno tłuste daje lepszy efekt oczyszczania soków i może

być użyte w mniejszej ilości, aniżeli chude. Różnica istotna między tłustem i chudem ciastem czy mlekiem wapiennem polega na tem, że wapno tłuste daje po zlasowaniu cząstki daleko silniej (koloidalnie) rozproszone, aniżeli chude.

Wychodząc z przytoczonych myśli, opracowaliśmy dwie ściślejsze metody fizyko-chemiczne w celu objektywnej oceny stopnia tłustości wapna.



Rys. 15. Energja lasowania wapn.

Oznaczenie szybkości lasowania wapna wykonywane jest przez nas w kalorymetrze, dość prymitywnym, do którego nalewamy 300 cm^3 wody, a po ustaleniu się temperatury wrzucamy 20 *gr* badanego wapna w dość drobnych kawałkach i wolno mieszając notujemy wskazania termometru, z dokładnością do 0,01°, w minutowych odstępach czasu. Podobnie jak przy oznaczaniu wartości opałowej węgla, temperatura wzrasta, początkowo szybko, potem coraz wolniej, dochodzi do maximum, poczem powoli spada. Z danych doświadczenia można wykreślić krzywe zależności: wzrost temperatury → czas i odnaleźć moment ukończenia głównego okresu lasowania (Rys. 15). Wyprowadzając z danych doświadczenia poprawkę na stratę ciepła ze wzoru Regnault'a i Pfaundler'a (stosowaną przy oznaczeniach w bombie kalorymetrycznej) i dodając ją

do maximalnego wzrostu temperatury, znajdujemy rzeczywisty wzrost temperatury, który z uwzględnieniem stałej „wartości cieplnej" kalorymetru pozwala nam obliczyć, jaka ilość ciepła wydzieliła się w okresie lasowania. Wiedząc, że 100 *gr* chemicznie czystego *CaO* wydziela przy lasowaniu ok. 15 400 cal. (małych kaloryj), możemy obliczyć, jaki $\%$ *CaO* zlasował się w okresie doświadczenia.

Oprócz 5 badanych wapn pomiary kalorymetryczne wykonaliśmy także dla wapna, wypalonego z czystego marmuru w 1000° czyli dla chemicznie czystego *CaO*. Dane doświadczeń zestawiamy w tablicy III.

Z danych tablicy widzimy, że najszybciej lasują się i najwięcej wydzielają ciepła wapna II, III i I; znacznie wolniej lasuje się i wydziela mniej ciepła wapno IV, bardzo wolno i z małem wydzieleniem ciepła — V. Całkiem oddzielne miejsce zajmuje chemicznie czyste wapno, wypalone w 1000°: lasuje się ono prawie momentalnie i wydziela teoretyczną ilość ciepła. Wapna I, II i III uznane być mogą za średnio-tłuste, choć bardzo im jeszcze daleko do tłustości czystego *CaO*; gdyby wapno I (z kieleckiego marmuru) wypalone było do końca (zawiera ono ok. 7% niedopału), zajęłoby ono niewątpliwie pierwsze miejsce po chemicznie czystem *CaO*. Wapna IV i V zaliczone być muszą do chudych.

Oznaczenie szybkości osiadania wykonywano dla mlek wapiennych, przygotowanych z badanych wapn, o stężeniu 11 *gr* wapna w litrze mleka. Pomiar wykonywano w cylinderkach o średnicy 27 *mm* i wysokości 230 *mm*, odnotowując co pewien czas wysokość sklarowanej warstwy. Wyniki pomiarów najlepiej uwydatniają wykresy (Rys. 16). W tablicy IV podajemy wysokości osiadania po 30 i 60 minutach.

Z danych doświadczeń dochodzimy do tych samych wniosków, co do stopnia tłustości wapn, co z pomiarów szybkości lasowania: chemicznie czyste wapno daje mleko niezmiernie powoli odstające się; jest ono nadzwyczaj tłuste; wapna III, I i II — są średnio tłuste, wapna IV, a jeszcze bardziej V — są chude.

TABLICA III.

Szybkość i ciepło lasowania wapn.

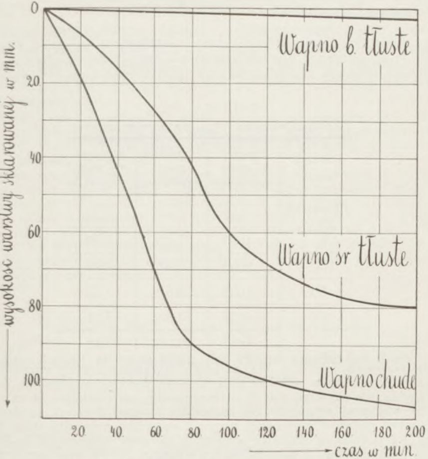
Gatunek wapna	Czas głównego lasowania min.	Wzrost temperat.	Ilość zlasowanego *CaO* %
Chemicznie czyste	4′	15,68°	100%
I	30′	11,15°	73,5%
II	25′	11,1°	72,8%
III	27′	12,20°	80,1%
IV	40′	10,91°	71,6%
V	58′	10,01°	65,7%

Pozorne i rzeczywiste ciężary właściwe wapn oznaczono według metod, opisanych przez nas dawniej w zastosowaniu do wapniaków, z zastąpieniem wody, jako cieczy pomocniczej, przez naftę. Tablica V

TABLICA IV.

Szybkość osiadania mlek wapiennych.

Gatunek wapna	Wysokość sklarowanej warstwy po 30′	Wysokość sklarowanej warstwy po 60′
Chemicznie czyste	0,2 *mm*	0,8 *mm*
I	14	36
II	18	37
III	10,5	29,0
IV	28	60
V	31	68,5



Rys. 16. Szybkość osiadania mlek wapiennych.

podaje osiągnięte wyniki, uzupełnione ciężarami właściwemi wapniaków, z których były wypalone badane wapna.

TABLICA V.

Pozorne i rzeczywiste ciężary właściwe wapn i wapniaków.

Gatunek wapna	Wapna			Wapniaki		
	d_p	d_{rz}	Porowat.	d_p	d_{rz}	Porowat.
Chemicz. czyste	1,580	3,234	51,1%	2,700	2,720	0,7%
I	1,603	3,091	48,1%	2,660	2,700	1,5%
II	1,294	3,182	59,3%	2,190	2,665	17,8%
III	1,476	3,273	54,9%	2,550	2,700	5,6%
IV	1,305	3,270	60,1%	2,030	2,670	24,0%
V	1,707	3,186	46,4%	2,580	2,690	4,1%

Z danych tablicy widzimy, że pozorne ciężary właściwe wapn wahają się w dość znacznych granicach: od 1,29 do 1,71; ciężary zaś rzeczywiste względnie nieznacznie: od 3,09 do 3,27; mamy więc wśród badanych wapn wapna lekkie, bardziej porowate, jak II i IV, i wapna ciężkie zbite,

TABLICA VI.

Zmiana objętości przy wypalaniu wapna.

Gatunek wapna	Stosunek d_p wapn i wapniaków	Skurczenie przy wypalaniu	Stosunek d_{rz} wapn i wapniaków
Chemicznie czyste	0,59	5,4%	1,18
I	0,60	7,1%	1,14
II	0,59	5,4%	1,19
III	0,58	3,6%	1,22
IV	0,64	14,3%	1,21
V	0,67	20,0%	1,19

mniej porowate, jak I i V. Wapna lekkie otrzymane zostały z lekkich porowatych wapniaków (II i IV), ciężkie — z ciężkich wapniaków. Ze 100 cz. chemicznie czystego $CaCO_3$ otrzymuje się, jak wiadomo, 56 cz. CaO, gdyby więc przy wypalaniu nie zachodziła zmiana objętości, to stosunek pozornych ciężarów właściwych wapna i wapniaka wynosiłby 0,56. W tablicy VI podane są stosunki pozornych ciężarów właściwych badanych wapn i wapniaków. Z danych tablicy widzimy, że dla wapna z czystego marmuru i dla wapn I, II, III, stosunek ten wynosi: 0,58 — 0,60, t. j. że

przy wypalaniu nastąpiło względnie nieznaczne zmniejszenie objętości (skurczenie), wynoszące 3 — 7%. Dla wapn IV i V stosunek ten wynosi 0,64 i 0,67, co odpowiada skurczeniu od 15 — 20%. Wapna IV i V były, jak wiemy, wapnami „chudemi" powoli lasującemi się, wapna te niewątpliwie uległy przepaleniu i złączonemu z niem — skurczeniu.

W tablicy VI podajemy też rubrykę: „stosunek rzeczywistych ciężarów właściwych wapn i wapniaków"; jak widzimy, waha się on w dość wąskich granicach: 1,18 — 1,22; wyjątek stanowi wapno I, które było silnie niedopalone.

STRESZCZENIE.

Z licznych analiz wapn, stosowanych w cukrowniach polskich, podane są wyniki dla 5 gatunków wapn, wypalonych z wapniaków różnego pochodzenia. Skład chemiczny tych wapn podaje Tablica I, ogólna zawartość *CaO* waha się w granicach: 91,7 do 94,5; niektóre wapna zawierają znaczniejszą ilość niedopału ($CaCO_3$), np. do 6,7%. Zawartość „czynnego" wapna oznaczona była trzema metodami: fenolową, cukrzanową i bezpośredniem mianowaniem; wszystkie te metody dały, zgrubsza biorąc, jednakowe wyniki (Tablica II); zawartość wolnego *CaO* wyniosła ok. 88—92%, ale bywają też wapna o zawartości wolnego *CaO* poniżej 80%.

W celu oceny stopnia „tłustości" wapn opracowano dwie metody. Pierwsza polegała na oznaczeniu szybkości lasowania w połączeniu z pomiarem ilości wydzielającego się ciepła (wzrostu temperatury) w kalorymetrze (Rys. 15 i Tablica III). Najwyższą energję lasowania wykazało wapno wypalone z czystego marmuru (w 1000°), najniższą — chude, przepalone wapno V.

Drugą metodą, stosowaną przez autorów już dawniej, było oznaczanie szybkości osiadania mlek wapiennych o stałej zawartości wapna. (Rys. 16, Tablica IV). Wyniki obydwóch metod prowadzą do podobnej oceny poszczególnych wapn.

Oznaczono też ciężary właściwe, pozorne i rzeczywiste, wapn oraz wapniaków, z których wapna te były wypalone. Pozorne ciężary właściwe wapn wahały się w dość szerokich granicach: od 1,29 do 1,71, przyczem wapna lżejsze odpowiadają lżejszym wapniakom i odwrotnie. Rzeczywiste ciężary właściwe wahają się względnie nieznacznie: od 3,09 do 3,27 (Tablica V). Stopień porowatości wapn waha się od 46% do 60%. W tablicy VI obliczone zostało kurczenie się przy wypalaniu, które okazało się najwyższe dla chudych przepalonych wapn.

Professeur K. SMOLEŃSKI et Ingénieur W. REICHER.

Description et estimation des chaux employées dans les sucreries polonaises.

Résumé.

On présente les résultats des analyses de 5 espèces de chaux, cuites à partir de pierres calcaires de différentes origines. Ces analyses sont choisies d'entre nombre d'analyses de différentes chaux, employées par les sucreries po-

lonaises. La composition chimique des chaux est donnée dans la Table I, la teneur totale en CaO varie entre 91,7% et 94,5%; quelques chaux contiennent une quantité plus considérable d'incuits ($CaCO_3$), jusqu'à 6,7%. La teneur en chaux „active" fut déterminée par trois différentes méthodes: par la méthode à l'acide phénique, par la méthode de la formation du sucrate et par la méthode de la titration directe; toutes ces méthodes donnèrent à peu près les mêmes résultats (Table II); la teneur en CaO libre est 88%—92%, quoique on rencontre des chaux dont la teneur en CaO libre est inférieure à 80%.

On élabora deux méthodes d'essai permettant de définir à quel point une chaux est-elle grasse ou maigre. La première méthode comprend la détermination de la vitesse de l'extinction de la chaux et la mesure de la quantité de chaleur (haussement de la température) dégagée par un échantillon de chaux, éteint dans un calorimètre (Fig. 15 et Table III). Une chaux cuite à la température de 1000° à partir d'un marbre pur montra la plus grande énergie d'extinction; une chaux maigre, trop fortement cuite — une énergie minimale. La deuxième méthode, employée par les auteurs encore autrefois, consiste en la détermination de la vitesse de la sédimentation des laits de chaux ayant une teneur égale en chaux (Fig. 16, Table IV). Les résultats des deux méthodes conduisent à des estimations équivalentes des différentes chaux.

On détermina aussi les poids spécifiques apparents et réels des chaux et des calcaires, à partir desquels les chaux étaient cuites. Les poids spécifiques apparents des chaux varient entre des limites assez étendues: de 1,29 à 1,71; il est à remarquer que les chaux plus légères correspondent à des calcaires plus légers et vice versa. Les poids spécifiques réels sont en comparaison peu variables: de 3,09 à 3,27 (Table V). Le degré de la porosité des chaux varie entre 46% et 60%. La Table VI contient les résultats du calcul du degré de la contraction des chaux ayant lieu pendant la calcination; la contraction la plus grande correspond à des chaux maigres, trop fortement cuites.

XIII

Prof. K. SMOLEŃSKI i Inż. W. REICHER.

Analizy wapniaków i koksów stosowanych przez cukrownie polskie.*)

W dawniejszych naszych „Studjach nad piecami wapiennemi"[1]) podaliśmy szereg analiz wapniaków i koksów, stosowanych w cukrowniach polskich. W kilku latach ostatnich wapniaki i koksy były w dalszym ciągu wielokrotnie przedmiotem naszych badań. W Tablicy VII podajemy analizy wapniaków: I — V, stosowanych przez te cukrownie, których wapna były przez nas szczegółowo badane[2]). Są to wapniaki różnego pochodzenia, a mianowicie:

I — Kielecki (Sitkowiecki) marmur,
II — z Rudnik (pod Częstochową),
III — z Piechcina pod Inowrocławiem,
IV — z Małopolski Wschodniej,
V — z „Wapienna" pod Barcinem (Poznańskie).

Dane o pochodzeniu otrzymaliśmy od personelu fabrycznego cukrowni. Zaznaczamy, że wapniaki III i V pochodzą nie z tego okresu, kiedy były pobrane wapna, i że wapniaki tych kopalń nie są jednolite; analizy dotyczą gorszych gatunków.

Według ciężarów właściwych i stopnia porowatości wapniaki II i IV należą do lekkich i porowatych, pozostałe do — ciężkich i zbitych. Według składu chemicznego najlepszym jest wapniak I (jest to marmur kielecki) o zawartości $CaCO_3$ — 98,8%; najgorszym — V o 88,1% $CaCO_3$ i znacznej zawartości SiO_2 i MgO; nieszczególnym III — o 93,0% $CaCO_3$ i 4,8% SiO_2. Tu zresztą zauważyć należy, że ilość „szkodliwych" domieszek nie zawsze decyduje o jakości otrzymanego mleka wapiennego: jeżeli domieszki znajdują się w wapniaku w postaci oddzielnych większych skupień, to są one względnie mało szkodliwe, nie reagują bowiem z CaO przy wypa-

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 97.
1) Gaz. Cukr., **62**, 1928 r., str. 217 i dal.
2) Wyniki tego badania podane są w pracy: „Charakterystyka i ocena wapn, stosowanych w polskich cukrowniach" (Prace niniejsze, XII).

TABLICA VII.

Analizy wapniaków.

Rodzaj oznaczenia	I	II	III	IV	V	
Wilgoć	0,08	0,21	1,04	4,87	0,28	
CaO	55,34	53,99	52,20	54,76	49,41	w 100 cz. substancji suchej
MgO	0,32	0,38	0,46	0,80	3,03	
SiO_2	0,39	2,46	4,79	0,71	4,58	
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$. . . .	0,07	0,14	0,49	0,37	0,40	
SO_3	—	0,07	0,11	0,10	0,07	
CO_2	43,84	42,78	41,48	43,39	42,09	
$CaCO_3$	98,78	96,28	93,03	97,61	88,10	
$MgCO_3$	0,67	0,79	0,96	0,90	6,33	
Pozorny ciężar właściwy	2,66	2,19	2,55	2,03	2,58	
Rzeczywisty ciężar wł.	2,70	2,66	2,70	2,67	2,69	
Porowatość, % . . .	1,5	17,8	5,6	24,0	4,1	

laniu, a przy lasowaniu odchodzą do odpadków; jeżeli natomiast subtelnie i równomiernie rozproszone są w całej masie wapniaka, wtedy przy wypalaniu reagują z wapnem, powodując „chudość" wapna, a przy lasowaniu—przechodzą w głównej części do mleka wapiennego. Pod tym względem szczególniej podejrzane są wapniaki niekrystaliczne, bezpostaciowe, osadowe, np. kredy.

Tablica VIII podaje analizy koksów I — V, stosowanych przy wypalaniu odpowiadających tym numerom wapn.

Wśród badanych koksów obok bardzo dobrych, o niskiej zawartości wilgoci i wysokiej wartości opałowej, mamy też koksy znacznie gorsze: III — z powodu wysokiej zawartości wilgoci (21%!) i IV i V — z powodu wysokiej zawartości popiołu, wartości opałowe tych koksów są odpowiednio niskie.

W ostatnich latach wypadło nam też kilkakrotnie udzielać porad przy wyborze gatunku wapniaka. Jak już wyżej wspominaliśmy, przy wyborze gatunku wapniaka, oprócz analizy chemicznej, kierujemy się określeniem budowy fizycznej i ciężaru właściwego oraz względnej szybkości wypalania. Tę ostatnią oznaczamy w 1000° ściśle w ten sam sposób, jak to opisaliśmy w pracy naszej p. t.: „O szybkości wypalania wapniaków"[1]). Otrzymane sześcianki wapna poddajemy próbnemu lasowaniu.

[1]) Prace niniejsze, Nr. XV.

Opiszemy tu wyniki paru bardziej charakterystycznych ekspertyz tego rodzaju.

TABLICA VIII.

Analizy koksów.

Rodzaj oznaczenia	I		II		III		IV		V	
	w pierw.	w such.	w pierw.	w such.	w pierw.	w such.	w pierw.	w such.	w pierw.	w such.
Wilgoć	1,95	—	1,81	—	21,03	—	5,17	—	1,49	—
Popiół	12,14	12,38	12,61	12,84	10,88	13,78	15,82	16,68	19,79	20,09
Siarka	0,43	0,44	0,44	0,45	0,46	0,58	0,42	0,44	0,43	0,44
Użytkowa wartość opałowa	7210	7349	7052	7181	5490	6950	6500	6860	6470	6568

Z Małopolski Wschodniej nadesłano nam do oceny dwa gatunki wapniaka, z tej samej kopalni, lecz z różnych pokładów: górnego i dolnego. Oba wapniaki były kruche, miękkie i porowate. Analiza chemiczna dała następujące wyniki.

	Z górn. pokł.	Z dolnego
	w 100 cz. subst. suchej	
Zawartość CaO	48,21%	53,57%
MgO	0,95	0,31
SiO_2	3,54	0,79
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	8,15	2,92
SO_3	0,12	0,03
CO_2	38,84	42,34
$CaCO_3$	86,94%	95,55%

Już na zasadzie analizy chemicznej i konsystencji odradziliśmy korzystanie do celów cukrowniczych z wapniaka z pokładu górnego, jako zawierającego znaczną ilość obcych domieszek, w stanie suchym ok. 13%. Wapniak z pokładu dolnego poddany został opisanemu wyżej badaniu, na zasadzie którego daliśmy następujące orzeczenie:

„1) Wapniak ten, struktury bezpostaciowej, niekrystalicznej, należy do rodzaju kredy, z czego wynika jego niski pozorny ciężar właściwy, ok. 1,659, podczas gdy krystaliczne nasze wapniaki posiadają ciężar właściwy 2,50 — 2,70, oraz jego bardzo znaczna porowatość, a mianowicie ok. 33%, podczas gdy dla krystalicznych wapniaków waha się ona w granicach 1,0 — 10,0%, — a także jego miękkość, właściwa kredzie (można nim pisać na tablicy). Z właściwości badanego wapniaka wynika, iż pewna wagowa jego ilość będzie zajmowała znacznie bo ok. $1\frac{1}{2}$ raza większą

objętość, aniżeli wapniaka krystalicznego, i odwrotnie taka sama objętość, np. 1 wózek danego wapniaka, będzie ważyła 1 ½ raza mniej, aniżeli wapniaka krystalicznego, z czem trzeba się liczyć przy ładowaniu pieca. Znaczna porowatość i miękkość danego wapniaka może powodować skłonność wapniaka i wapna do kruszenia się w piecu i dawania większej ilości miału, szczególniej w przypadku, gdyby wapniak idący do pieca zawierał większe ilości wilgoci. Należy dodać, że wapniaki w rodzaju kredy skłonne są do pobierania i zatrzymywania znacznej ilości wilgoci.

2) Próby wypalania badanego wapniaka w temperaturze 1000° przekonały nas, iż wypalenie pewnej objętości tego wapniaka wymaga ok. 1 ½ raza mniej czasu, aniżeli wypalenie tej samej objętości wapniaków krystalicznych, co w przeliczeniu na tę samą wagową ilość da prawie ten sam (ściślej, większy) normalny czas wypalenia określonej wagowej ilości danego wapniaka, co i dla wapniaków krystalicznych. Wynika z tego, iż pojemność pieca wapiennego może być zaprojektowana taka sama (ściślej, nieco większa) na daną ilość wagową danego wapniaka, wypalaną na dobę, co i dla wapniaków krystalicznych, t. j. mniej więcej po 1 m^3 pieca na każde 1000 *kg* wapniaka na dobę.

3) Otrzymane przez próbne wypalenie wapniaka w 1000° wapno lasuje się dość szybko, dając średnio tłuste mleko wapienne, koloru mlecznej kawy (z powodu znacznej zawartości Fe_2O_3). Zawartość czynnego rozpuszczalnego w fenolu CaO wynosi ok. 85% wobec 89% ogólnego CaO w wapnie. Wobec dość znacznej zawartości $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ oraz SiO_2 w wapniaku, wobec niejednorodności materjału w pokładach, oraz biorąc pod uwagę, iż domieszki Al_2O_3 i SiO_2 w bezpostaciowej kredzie są rozproszone dość równomiernie w całej masie wapniaka, — zachodzi obawa, iż w praktyce przy wypalaniu wapniaka w piecu wapno będzie skłonne do ulegania przepaleniu, w wyniku czego dawać będzie wapno chude, trudno lasujące się i zawierające mniej czynnego CaO.

4) Biorąc pod uwagę to wszystko, co o danym wapniaku na zasadzie wykonanych analiz i badań jest nam wiadomo, sądzimy, że wapniak ten, aczkolwiek w ostatecznym razie mógłby służyć do celów cukrowniczych, to jednakże zaliczony być musi do gatunków pośledniejszych".

Cukrownia Ch. zwróciła się do nas z prośbą o ocenę kilku gatunków wapniaka z kopalń, położonych w pobliżu cukrowni. Gatunki te nazwiemy tu *A*, *B* i *C*. Oto wyniki naszej ekspertyzy:

„Skład chemiczny wapniaków przedstawiony jest w tablicy IX.

TABLICA IX.
Skład chemiczny kilku wapniaków Małopolskich.

Rodzaj oznaczenia	Wapniak *A*	Wapniak *B*	Wapniak *C*
Wilgoć	5,61%	4,30%	0,51%
	W 100 cz. substancji suchej:		
CaO	55,15	54,63	55,35
MgO.	0,23	0,26	0,20
SiO_2	0,22	0,94	0,21
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$ . .	0,66	0,85	0,44
SO_3	0,04	0,05	0,03
CO_2	43,53	43,12	43,63
$CaCO_3$	98,43%	97,46%	98,76%

Wszystkie trzy wapniaki posiadają budowę fizyczną bezpostaciową i względnie niski pozorny ciężar właściwy oraz wysoką porowatość; są miękkie, szczególniej wapniak *A*, który daje się skrobać paznokciem i łatwo pozostawia kreskę przy rysowaniu na szorstkich powierzchniach, podobnie jak kreda; posiada on też najniższy ciężar właściwy i najwyższą porowatość. (Tablica X).

TABLICA X.

Pozorne ciężary właściwe kilku wapniaków Małopolskich.

Rodzaj wapniaka	Pozorny ciężar właśc.	Porowatość %
A	1,92	28,8
B	2,21	18,3
C	2,21	18,3

Pod względem składu chemicznego wszystkie 3 wapniaki mogą być uważane za zupełnie dobre, jako zawierające powyżej 97% $CaCO_3$, przy niskiej zawartości składników szkodliwych i bezużytecznych.

Badane próbki wapniaków poddane zostały oznaczeniu szybkości wypalania według opracowanej przez nas metody. Przy wypalaniu w 1000° sześcianków o krawędzi 27 *mm* czas wypalania ($t_{obj.}$) wypadł jak następuje:

Rodzaj wapniaka	d_p	$t_{obj.}$ min.
A	1,92	72
B	2,21	88
C	2,21	104
Marmur	2,70	89

Są to czasy wypalania kawałków jednakowej objętości; ponieważ jednak przy wypalaniu wapniaków chodzi nam o wagową ilość wapna, którą można otrzymać w przeciągu pewnego czasu z pieca, należy przeto porównać czas wypalania jednakowych wagowych ilości wapniaka (t_w), a w tym celu podzielić $t_{obj.}$ przez pozorny ciężar właściwy. Wtedy znajdziemy:

	t_w
Wapniak *A*	37,5′
,, *B*	39,8′
,, *C*	47,0′
Marmur	33,0′

Z tablicy tej widzimy, że najlepsze wyniki co do szybkości wypalania daje marmur, nieco gorsze — wapniaki *A* i *B*, wapniak *C* należy do trudniej wypalających się.

Na zasadzie wykonanych badań, licząc się z koniecznością pewnego forsowania pieca, cukrownia winna raczej stosować wapniak *A* lub *B*, niż *C*."

STRESZCZENIE.

Podane są analizy 5 wapniaków różnego pochodzenia, odpowiadających dokładnie zbadanym wapnom. Wyniki analiz zestawione są w Tablicy VII. Zawartość $CaCO_3$ waha się od 88,1 do 98,8%. Według ciężarów właściwych, pozornych i stopnia porowatości — część wapniaków należy do zbitych i ciężkich (d_p = 2,55 — 2,66), inne do lekkich i porowatych (d_p — ok. 2,1). Tablica VIII podaje analizy koksów, stosowanych przez 5 cukrowni.

Podane są też wyniki kilku ciekawych ekspertyz, wykonanych przez C. L. C. dla oceny przydatności wapniaków dla cukrowni. Przy wyborze gatunku wapniaka, oprócz analizy chemicznej, autorzy kierują się określeniem budowy fizycznej i ciężaru właściwego oraz względnej szybkości wypalania, a także próbnem lasowaniem prawidłowo wypalonych kawałków.

Professeur K. SMOLEŃSKI et Ingénieur W. REICHER.

Analyses des pierres calcaires et des cokes employés dans les sucreries polonaises.

Résumé.

On donne les résultats des analyses de 5 pierres calcaires de différentes origines, correspondant exactement aux différentes chaux, décrites dans l'article précédent. Les résultats des analyses des calcaires sont recueillis dans la Table VII. La teneur en $CaCO_3$ varie entre 88,1 et 98,8%. En jugeant d'après les poids spécifiques apparents et d'après le degré de la porosité, les calcaires analysés appartiennent en partie aux calcaires compacts et lourds (p. s. app. 2,55—2,66), en partie — aux calcaires poreux et légers (p. s. app. près de 2,1).

La table VIII donne les analyses des cokes, employés dans les 5 sucreries.

On donne ensuite les résultats de plusieurs expertises intéressantes, faites par le Laboratoire Central dans le but de définir l'utilité des différents calcaires pour l'emploi des sucreries. En faisant le choix de l'espèce de calcaire les auteurs se laissent guider, outre l'analyse chimique, par les résultats de la détermination de la structure physique, par le poids spécifique, par la vitesse relative de la calcination et aussi par un essai d'extinction des morceaux de chaux régulièrement calcinés.

XIV

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. W. REICHER.

Jakość gazu saturacyjnego.*)

Na zasadzie tysięcy całkowitych analiz gazu, wykonanych przez nas w przeciągu ostatnich lat 5-ciu, uważamy za normalny, wzorcowy następujący skład gazu:

CO_2	29—31%;
O_2	3—4%;
CO	0,5—1,0%;
N_2	67—64%;

Składowi takiemu odpowiada spółczynnik nadmiaru powietrza

$$m = 1{,}20 — 1{,}25.$$

Dążenie do otrzymania gazu o jeszcze wyższej, niż 30—31%, zawartości CO_2 należy uważać za błędne, gdyż nie sposób jest wtedy, wobec zbyt małego nadmiaru powietrza, uniknąć zbyt wysokiej ilości CO, np. 3 — 4%.

Znaczna liczba cukrowni stale, a niektóre okresowo, produkują gaz o zbyt niskiej zawartości CO_2, np. 20 — 25%, i o zbyt wysokim spółczynniku nadmiaru powietrza, np. 1,4 — 1,6. Otrzymywanie takiego gazu należy uznać za nieracjonalne, powoduje ono bowiem zwolnienie szybkości saturacji i wywołuje zwiększony rozchód koksu. Zwykłą przyczyną jest zbyt silna, niedopasowana do pracy pieca, pompa gazowa. Należy wtedy uregulować pompę, zmniejszając liczbę obrotów lub łącząc komunikację tłoczącą odpowiednim zaworem z komunikacją ssącą. Kiedy indziej przyczyną jest rozcieńczenie gazu, wychodzącego z pieca, „fałszywem" powietrzem.

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 102.

Aż nazbyt częstym defektem gazu saturacyjnego jest zbyt znaczna zawartość w nim CO, wynosząca często 3 — 4%, a niekiedy przewyższająca nawet 5%. Jeżeli towarzyszy mu zbyt niski spółczynnik nadmiaru powietrza lub nawet niedomiar powietrza, to złemu można zaradzić przez zwiększenie sprawności pompy, a jeżeli to jest niemożliwe, to przez obniżenie %-tu koksu, jeżeli to jest jeszcze możliwe. Trudniej jest odnaleźć przyczynę wysokiej zawartości CO, jeżeli gaz wykazuje jednocześnie dostateczny lub nawet zbyt wysoki nadmiar powietrza. Z częściej występujących przyczyn można tu wymienić następujące: a) zbytnie rozciągnięcie pasa palenia się koksu, b) jednostronny bieg pieca, c) niedostateczną ilość powietrza, wchodzącego do pieca, przy jednoczesnem trafianiu do gazu „fałszywego" powietrza. Usunięcie z gazu zbytecznej ilości CO uważamy za bardzo ważne z kilku względów, a mianowicie: a) obecność w gazie CO znacznie zwiększa bezużyteczny rozchód koksu; b) gaz o nieco większej zawartości CO znacznie zwalnia szybkość saturacji, jak to niedawno ściśle zostało udowodnione przez Czeski Instytut; c) może być przyczyną zatrucia robotników; d) towarzyszy mu większa zawartość H_2S, ujemnie wpływająca na zabarwienie soków i cukru.

STRESZCZENIE.

Na zasadzie tysięcy analiz gazu saturacyjnego, wykonanych przez autorów, podają oni następujący normalny, wzorcowy skład gazu saturacyjnego: CO_2 — 29-31%; O_2 — 3-4%; CO — 0,5-1,0; N_2 — 67-64%; spółczynnik nadmiaru powietrza m = 1,20-1,25. Omówione są najczęściej zdarzające się nieprawidłowości w składzie gazu (zbyt niska zawartość CO_2, zbyt wysoka zawartość CO) i wskazane sposoby zaradzenia.

Professeur K. SMOLEŃSKI et Ingénieur W. REICHER.

La qualité du gaz carbonique.

Résumé.

En se basant sur des milliers d'analyses de gaz carbonique, qu'ils ont exécutées, les auteurs donnent les chiffres suivants pour la composition normale, modèle du gaz carbonique: CO_2 — 29% - 31%; O_2 — 3% - 4%; CO — 0,5% - 1,0%; N_2 — 67% - 64%; *coefficient de l'excès d'air* m = 1,20 — 1,25.

Les auteurs examinent ensuite les irrégularités dans la composition du gaz, qu'on rencontre le plus souvent (teneur trop basse en CO_2, *teneur trop élevée en* CO), *et indiquent les moyens d'y remédier.*

XV

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. H. IWANIK.

O szybkości wypalania wapniaków.*)

Dla lepszego zrozumienia procesów, zachodzących w piecu wapiennym, oraz dla racjonalnego obliczania sprawności pieca (ilość *kg* wypalanego $CaCO_3$ przez 24 godz. na 1 m^3 pieca), zależnej od czasu przebywania wapniaka w piecu, uważaliśmy za konieczne wykonać pracę czysto naukową nad szybkością wypalania wapniaków w zależności od różnych czynników. Podajemy tu streszczenie tej obszernej pracy, której część doświadczalna wykonana była wespół z p. H. Iwanikiem [1]).

Badano szybkość wypalania czystego marmuru oraz kilkunastu gatunków polskich wapniaków o rozmaitej strukturze fizycznej i różnym pozornym ciężarze właściwym d_p. Mieliśmy tu: marmury kieleckie gruboerystaliczne, wapniaki drobnokrystaliczne, wapniaki muszelkowate, kredy. Ciężary właściwe dla tych różnych typów wapniaków wynoszą:

	d_p
Marmur kararyjski	2,70
Marmury kieleckie	2,66—2,68
Wapniaki drobnokrystaliczne	2,50—2,65
„ muszelkowate	2,00—2,20
Kredy	1,70—1,80

Możemy też praktycznie dzielić wapniaki: na ciężkie (zbite) o d_p np. powyżej 2,50 i lekkie (porowate) o d_p ok. 2,0.

Metodyka i aparatura, stosowana w naszych doświadczeniach, stwarzała warunki, zbliżone do warunków wypalania wapniaków w piecu wapiennym. Sześcianki wapniaka, ściśle określonych i jednakowych wymiarów (krawędź sześciana $b = 28$ *mm*), ale różnego oczywiście ciężaru, zależnego od d_p, umieszczano w rurze pieca elektrycznego, przez

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 69.

[1]) Praca ta referowana była przez K. Smoleńskiego na II Zjeździe Chemików Polskich, w Poznaniu, w lipcu 1929 r.

którą przepuszczano strumień powietrza o stałej i ściśle określonej szybkości przepływu, regulowanej „fleometrem” różnicowym. Szybkość przepływu wynosiła: $V_{0^\circ\,760\,mm}$ = ok. 90 *Ll/godz*. Sześcianek wapniaka, uprzednio ogrzany do 450°—500°, szybko wprowadzano do rury pieca, uprzednio już ogrzanego do odpowiedniej temperatury np. 1000°. Temperatury mierzono pirometrem Le-Chatelier, którego termopara dokładnie została zeskalowana; termoparę i sześcianek wapniaka umieszczano zawsze w tych samych miejscach rury, w tej samej (nieznacznej) od siebie odległości. Dzięki zastosowaniu termoregulatora firmy Haereus wahania temperatury nie przekraczały ± 3°. Powietrze, które pobierało CO_2, wydzielający się z wapniaka, ulegało dalej ochłodzeniu do pokojowej temperatury i trafiało (w sposób ciągły) do komory (rury) pomiarowej interferometru gazowego [1]), przez którego drugą (wzorcową) komorę przepływał strumień powietrza (suchego, nie zawierającego CO_2). Interferometr wycechowaliśmy na mieszankach powietrza i CO_2, o różnej zawartości CO_2, od 0—30%; na wykresie, wiążącym wskazania skali i zawartość (objętościową) CO_2, otrzymaliśmy linję prawie prostą. Interferometr spełniał więc w naszych badaniach rolę przyrządu do ścisłego i bardzo szybkiego (pomiar trwa kilka sekund) oznaczania zawartości p% CO_2 w gazie wychodzącym z pieca. Pomiary wykonywano na początku wypalania, kiedy idzie ono bardzo szybko, co 1′, przy końcu — co 2—3′.

Otrzymywane rezultaty pozwalały wykreślić krzywe: 1) szybkości wypalania i 2) wydajności wypalania — w zależności od czasu, który upłynął od początku wypalania. Szybkość wypalania V obliczaiśmy w gr. CO_2/1′ według wzoru:

$$V = \frac{V_n \times 1{,}977 \times p}{60\,(100 - p)},$$

w którym: V_n oznacza objętość (*Ll/godz.*) powietrza, wchodzącego do pieca, zredukowaną do 0° i 760 *mm*; p — %-ową zawartość CO_2 w gazie, wychodzącym z pieca; 1,977 — jest to ciężar 1 *Ll* CO_2 w 0° i 760 *mm*. Ponieważ na przejście mieszaniny od wapniaka do komory interferometru potrzeba ok. 2—3′ więc wskazania tego ostatniego ulegały opóźnieniu o 2—3′.

Krzywe szybkości (których tu nie podajemy), pouczają, że szybkość wypalania, początkowo bardzo znaczna, wynosząca np. dla marmuru w 1000° ok. 0,7 *gr*/1′, stopniowo, początkowo szybciej, następnie zaś coraz wolniej, spada, wynosząc np. po 60 min. — 0,2 *gr*/1′, zaś po upływie dostatecznego czasu, po ukończeniu wypalania, np. po 120 min., spada do zera.

Pomiary wykonano dla temperatur: 800°, 900°, 1000° i 1100°.

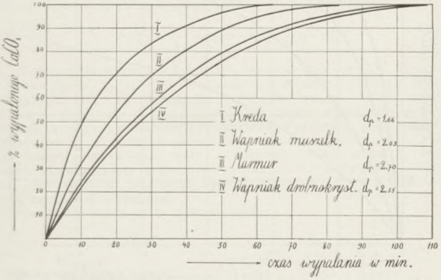
Ze wzrostem temperatury szybkość wzrastała, a czas wypalania ulegał skróceniu. Dla różnych wapniaków w tej samej temperaturze szybkość wypalania była różna, o czem będzie jeszcze mowa dalej.

Z wykresu szybkości przez odpowiednie obliczenia (sumowanie) znajdowano wydajność wypalania, wyrażoną w %-tach rozłożonego

[1]) Interferometr jest to przyrząd, który pozwala zmierzyć różnicę spółczynników załamania światła dla dwóch porównywanych z sobą gazów, np. dla czystego powietrza i mieszaniny powietrza i CO_2. W tym ostatnim przypadku z różnicy załamania można określić zawartość CO_2 w mieszaninie.

$CaCO_3$ i wykreślano krzywe: wydajność ←—→ czas. Zależnie od gatunku wapniaka i temperatury wypalania krzywe miały różny bieg. (Rys. 17 i 18).

W p ł y w g a t u n k u w a p n i a k a, przy tej samej temperaturze wypalania, zaznaczył się w tem, że wapniaki ciężkie wypalały się (np. do 80% wydajności) w przeciągu czasu znacznie dłuższego, niż wapniaki lekkie. Stosunki czasów wypalania były mniej więcej proporcjonalne do stosunku ciężarów właściwych, więc np. marmur o $d_p = 2{,}70$ wymagał w porównaniu z kredą o $d_p = 1{,}66$ czasu około 1,6 razy dłuższego. Podkreślić trzeba, że jest tu mowa o czasie wypalania kawałków jednakowej o b j ę t o ś c i, a nie jednakowego ciężaru.



Rys. 17. Porównanie szybkości wypalania różnych gatunków wapniaka dla kawałków jednakowej objętości w t. 1000°.

W p ł y w t e m p e r a t u r y był następujący: czas wypalania w 900° jest ok. 3 razy krótszy, a więc szybkość ok. 3 razy większa, niż w 800°; w 1000° szybkość jest 2 razy większa, niż w 900°, a w 1100° — znów 2 razy większa, niż w 1000°. Z danych tych widzimy, jak ważnym czynnikiem dla sprawności pieca wapiennego jest temperatura w pasie wypalania: podniesienie tej temperatury o 100° pozwala dwukrotnie zwiększyć sprawność sfery wypalania.

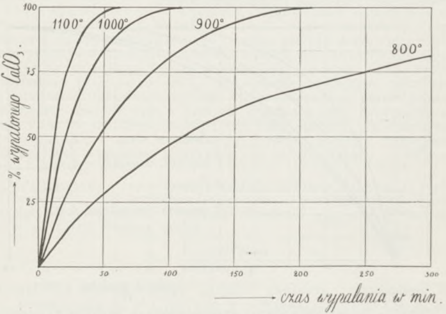
T e o r e t y c z n e u j ę c i e s z y b k o ś c i w y p a l a n i a. Posiadając obfity i ścisły materjał doświadczalny pokusiliśmy się o matematyczne ujęcie sprawy i o fizyczne wytłumaczenie znalezionych wyników. Proces wypalania wapniaka składa się z trzech następczych procesów, z których każdy posiadać może swoją szybkość:

1) przenoszenie ciepła od środowiska, oddającego ciepło (gorący gaz), do wypalającej się warstwy $CaCO_3$,
2) dysocjacja (rozkład): $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$[1],

[1]) Szybkość dysocjacji wielu węglanów była przedmiotem badań fizykochemika polskiego M. C e n t n e r s z w e r a; szybkość dysocjacji $CaCO_3$ nie była badana.

3) wychodzenie (dyfundowanie) CO_2 z wnętrza kawałka do otaczającej atmosfery gazowej.

Sądząc z obserwacyj i doświadczenia, należy sobie przedstawiać proces wypalania kawałka wapniaka w ten sposób, iż wypalanie zachodzi stopniowo, warstwami równoległemi do powierzchni, przyczem grubość warstwy, w której zachodzi wypalanie, jest w każdym momencie nieskończenie mała. Można wtedy powiedzieć, że wypalanie zachodzi na powierzchni rozdziału fazy CaO i fazy $CaCO_3$.



Rys. 18. Zależność szybkości wypalania wapniaka (marmuru) od temperatury.

Szybkość ogólna wypalania winna być, według naszego założenia, proporcjonalna do powierzchni wypalania:

$$v = K \, . \, S \quad gr \; CO_{2/_{1}'} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

gdzie spółczynnik K szybkości wypalania wyraża $gr \; CO_{2/_{1}'}, \; cm^2$.

Wychodząc ze wzoru (1), wprowadzając niektóre zastępcze wielkości i wykonawszy odpowiednie przeróbki, dochodzimy do wzoru:

$$v = \frac{dx}{dt} = k \; (a - x)^{2/3} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

We wzorze tym: $\frac{dx}{dt}$ — oznacza zmianę wydzielanej ilości CO_2 (dx) w przeciągu bardzo krótkiego czasu (dt), czyli właściwą szybkość wypalania w każdym momencie czasu t; a — początkową zawartość $gr \; CO_2$ w kawałku wapniaka; x — ilość $gr \; CO_2$ wydzieloną do danego momentu; spółczynnik k oznacza $gr^{1/3} \; CO_{2/_{1}'}$. Spółczynniki K i k związane są wtedy następującą zależnością (dla czystego marmuru):

$$k = \frac{6}{(0{,}44)^{2/3}} \times \frac{K}{d^{2/3}} = \mu \cdot \frac{K}{d^{2/3}} .$$

Przez całkowanie wzoru (2) otrzymujemy wartość spółczynnika k:

$$k = \frac{3}{t}\left[a^{1/3} - (a-x)^{1/3}\right]$$

lub podstawiając (dla prostoty)

$$k_2 = \frac{k}{3},$$

i biorąc całkę w granicach czasu t_1 do t_2, mamy ostatecznie:

$$\left[k_2\right]_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1}\left[(a-x_1)^{1/3} - (a-x_2)^{1/3}\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Według tego wzoru, w którym x_1 oznacza ilość *gr* CO_2, wydzieloną do momentu t_1, a x_2 — do momentu t_2, możemy obliczyć wielkość spółczynnika k_2 w dowolnym interwale czasu. Jeżeli założenie uczynione przez nas o proporcjonalności między szybkością wypalania i czynną w danym momencie powierzchnią wypalania, jest słuszne, to spółczynnik k_2 w różnych momentach wypalania winien być, choćby w pierwszem przybliżeniu, stały. Obliczenia spółczynnika k_2 według danych doświadczenia wykazały, że tak jest rzeczywiście. Obliczyliśmy też wielkość przeciętną spółczynników K, które są rzeczywistą miarą szybkości wypalania.

Przeciętne wartości k_2 i K wynosiły:

w 1000°:	k_2	—	dp	—	K
Marmur	0,0248	—	2,70	—	0,0140
Wapniak muszelkowaty	0,0258	—	2,03	—	0,0119
Kreda	0,0264	—	1,66	—	0,0104

Z danych tych widzimy, że szybkość przeciętna wypalania wapniaków lekkich, jak kreda, jest mniejsza, niż wapniaków ciężkich krystalicznych.

Dla jednego i tego samego wapniaka, mianowicie dla marmuru, w różnych temperaturach znaleźliśmy:

	w 900°	— 1000°	— 1100°
Marmur, k_2 =	0,0121;	0,0249;	0,0437.

Ze wzrostem temperatury o 100° spółczynnik k_2 wzrasta mniej więcej dwukrotnie.

Przy ścisłem porównaniu między sobą spółczynników k_2 z tego samego doświadczenia dla różnych momentów wypalania okazuje się, że spółczynnik ten ma stałą tendencję do spadania z biegiem czasu, przyczem z wykresów zależności k_2 i t widać, że krzywa zależności bardzo zbliżona jest do prostej. Nie wchodząc narazie w istotę i przyczynę spadku spółczynnika k_2 (a więc i proporcjonalnych do niego spółczynników k i K), ujęliśmy zależność spółczynnika k od czasu wzorem:

$$k = k'(1 - \alpha t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

czyli wprowadziliśmy nowy spółczynnik k' (lub $k_2' = \frac{k'}{3}$), który, jeżeli założenie nasze jest słuszne, winien być stałym dla różnych momentów czasu. Przez całkowanie nowej funkcji różniczkowej:

$$v = \frac{dx}{dt} = k'(1 - \alpha t)(a - x)^{2/3}$$

znaleźliśmy ostatecznie:

$$[k']_{t_1}^{t_2} = \frac{6\alpha[(a-x_1)^{1/3} - (a-x_2)^{1/3}]}{(1-\alpha t_1)^2 - (1-\alpha t_2)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Obliczone stąd spółczynniki wykazały dostateczną zgodność dla różnych momentów wypalania i wyniosły:

w 1000°	α	—	k_2'
Marmur.	0,0044	—	0,0302
Wapniak muszelkowaty	0,0070	—	0,0340
Kreda	0,0157	—	0,0501

We wzorze $\quad k = k'(1 - \alpha t)$

funkcja $(1 - \alpha t)$ może być zastąpiona przez bardziej racjonalną funkcję

$$\frac{1}{1 + \alpha t}$$

Zastąpienie takie jest dopuszczalne w przypadku kiedy $(\alpha t)^2$ jest bardzo małe w porównaniu z 1, co zachodzi w naszym przypadku.

Mamy wtedy:

$$k = \frac{k''}{1 + \alpha t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

i ostatecznie:

$$[k'']_{t_1}^{t_2} = \frac{3\alpha[(a-x_1)^{1/3} - (a-x_2)^{1/3}]}{ln(1+\alpha t_2) - ln(1+\alpha t_1)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Obliczenia k'' (i $k_2'' = \frac{k''}{3}$) według tego wzoru wykazały także dostateczną zgodność dla różnych momentów czasu wypalania.

Fizyczne znaczenie funkcji: $k = \frac{k''}{1 + \alpha t}$? Wiemy z podstawowego założenia: $v = K \cdot S$, że grubość warstwy wypalonego wapniaka (h) jest proporcjonalna do czasu wypalania:

$$h = \varepsilon t,$$

ε — oznacza tu grubość warstwy wypalonej przez 1', przyczem łatwo udowodnić, że

$$\varepsilon = \frac{K}{0{,}44d} = \frac{\omega}{d}; \quad \omega = \frac{K}{0{,}44};$$

Mamy wtedy dalej:

$$\alpha t = \frac{\alpha}{\varepsilon} h = \gamma h; \quad \gamma = \frac{\alpha}{\varepsilon} = \frac{\alpha d}{\omega}; \quad \alpha = \frac{\gamma\omega}{d};$$

i funkcja k wyrażona będzie jako:

$$k = \frac{k''}{1+\gamma h} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Spółczynnik γ jest pewnym spółczynnikiem, który możemy zastąpić przez jego odwrotność λ_2:

$$\gamma = \frac{1}{\lambda_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

Skąd wreszcie:

$$\alpha = \frac{\omega}{\lambda_2 d} \text{ i } \lambda_2 = \frac{\omega}{\alpha d} = \frac{K}{0{,}44\,\alpha d} \quad \ldots\ldots \quad (10)$$

Obliczenie spółczynnika λ_2 dla temperatury wypalania 1000° daje:

	α		λ_2
Marmur	0,0044	—	2,67
Wapniak muszelkowaty .	0,0070	—	1,91
Kreda	0,0157	—	0,93

Funkcja

$$k = \frac{k''}{1+\alpha t} = \frac{k''}{1+\gamma h} = \frac{k''}{1+\frac{h}{\lambda_2}}$$

wskazuje nam, iż w miarę jak czas wypalania (t) postępuje naprzód, a wraz z nim wzrasta grubość h wypalonej warstwy, spółczynnik k maleje; spadek spółczynnika k jest tem większy, im większy jest spółczynnik γ lub im mniejszy jest spółczynnik λ_2. Spadek więc ten wywołany być musi przez pewną przyczynę hamującą, działającą proporcjonalnie do grubości już wypalonej warstwy h. Z trzech procesów, z których składa się wypalanie, proces dysocjacji $CaCO_3$ jest oczywiście niezależny, przy pozostałych równych warunkach ,od grubości warstwy h. Natomiast szybkość przenoszenia ciepła i wychodzenia CO_2 niewątpliwie zależy od grubości warstwy h i zmniejsza się ze wzrostem tej grubości. Spółczynnik γ byłby wtedy miarą oporu przy przechodzeniu (ciepła lub CO_2) przez warstwę h, a spółczynnik λ_2 miarą zdolności do przechodzenia. Z dopiero co przytoczonej tabelki widzimy, że spółczynnik λ_2 znacznie zmniejsza się wraz ze wzrostem porowatości wapniaka, wynosząc dla bardzo zbitego marmuru (porowatość około 1%) — λ_2=2,67, a dla wysoce porowatej kredy (porowatość około 33%) — λ_2=0,93. Ten fakt zmusza nas do przyjęcia, że λ_2 jest wielkością proporcjonalną do spółczynnika przewodnictwa ciepła, który dla wysoce porowatej kredy jest niewątpliwie parokrotnie mniejszy, niż dla marmuru, — a nie do spółczynnika przechodzenia CO_2, gdyż ten ze wzrostem porowatości winien znacznie wzrastać.

Jeżeli rozumowanie to jest słuszne, wtedy staje się wysoce prawdopodobnem, że spółczynnik k jest wielkością proporcjonalną do spółczynnika przenoszenia ciepła (λ), a spółczynnik k'' — wielkością proporcjonalną do spółczynnika λ_1 przejścia ciepła (z jednego środowiska do drugiego); wiemy bowiem, że według klasycznych wzorów z teorji przenoszenia ciepła:

$$\lambda = \frac{\lambda_1}{1+\frac{h}{\lambda_2}}.$$

Ściślej biorąc, wielkością proporcjonalną do spółczynnika przenoszenia ciepła λ jest spółczynnik szybkości wypalania

$$K = \frac{d^{2/3}}{\mu} . k ,$$

gdyż dotyczy on jednostki powierzchni (cm^2). Gdybyśmy wielkość K, wyrażoną w $gr\ CO_2/_1{}'\ cm^2$ przeliczyli na ilość kaloryj, potrzebną do rozkładu $CaCO_3$ z wytworzeniem $K\ gr\ CO_2$, i otrzymaną wielkość podzielili przez $(T_1—T_2)$—różnicę temperatur środowiska, oddającego ciepło (gorący gaz) i środowiska, pobierającego ciepło (rozkładający się $CaCO_3$), a wreszcie przeliczyli znalezioną wielkość na 1 godz. i m^2, znaleźlibyśmy odpowiedni spółczynnik przenoszenia ciepła, wyrażony w zwykle przyjętych jednostkach.

Że K jest rzeczywiście wielkością, uzależnioną głównie od wielkości spółczynnika przenoszenia ciepła, o tem sądzić możemy także z tego faktu, że ze wzrostem temperatury środowiska ogrzewającego o 100°, szybkość wypalania, a więc i spółczynnik K, wzrasta zaledwie dwukrotnie. Gdyby wzrost spółczynnika K zależał głównie od wzrostu spółczynnika prędkości dysocjacji $CaCO_3$, to ze wzrostem temperatury o 100° wzrastałby on paręset razy, gdyż termiczny spółczynnik dysocjacji węglanów wzrasta (według badań Centnerszwera) dwukrotnie ze wzrostem temperatury o 10°. Jeżeli, zgodnie z wyżej poczynionemi założeniami, przyjmiemy, że

$$K = \nu . \lambda . (T_1 — T_2),$$

gdzie λ — jest spółczynnikiem przenoszenia ciepła, T_1—temperaturą środowiska, oddającego ciepło (gorącego powietrza i rozżarzonych ścianek porcelanowej rury), a T_2 — temperaturą rozkładającego się $CaCO_3$, — to przez odpowiednie obliczenia znajdziemy, że spółczynnik K winien wzrastać mniej więcej dwukrotnie ze wzrostem temperatury o 100°. Temperaturę T_2 $CaCO_3$, rozkładającego się pod ciśnieniem $CO_2 = 1$ atm., przyjąć możemy, według nowszych badań, jako równą ok. 900°, zaś temperaturę gazów i powierzchni rury, oddających swoje ciepło kawałkowi wapniaka o 150° — 200° wyższą, niż temperatura, mierzona pirometrem (za kawałkiem wapniaka); wtedy znajdziemy:

Wskazania pirometra	$T_1 — T_2$	— $(T_1 — T_2)$
800° . . .	950° — 900° . . .	50°
900° . . .	1050° — 900° . . .	150°
1000° . . .	1170° — 900° . . .	270°
1100° . . .	1300° — 900° . . .	400°

i mniej więcej trzykrotny wzrost spółczynnika K przy przejściu od 800° do 900; przy przejściu od 900° do 1000° — wzrost 1,8 krotny, a przy przejściu od 1000° — 1100° — 1,5 krotny, wielkości bliskie do znalezionych doświadczalnie. Zauważyć tu trzeba, że w przenoszeniu ciepła w naszych doświadczeniach znaczny udział brało promieniowanie ciepła od rozżarzonej powierzchni rury.

Wniosek ogólny, jaki z doświadczeń naszych i poczynionych rozważań teoretycznych wyciągnąć można, jest ten, że z 3-ch procesów, biorących udział w wypalaniu wapniaka: przenoszenia ciepła, dysocjacji $CaCO_3$ i wychodzenia CO_2, szybkość dwóch ostatnich jest b. znaczna

w porównaniu z szybkością pierwszego, a *szybkość wypalania wapniaka jest przedewszystkiem szybkością przenoszenia ciepła.* Wykrycie tego faktu pozwala przy obliczaniu sprawności pieca brać pod uwagę jedynie szybkość przenoszenia ciepła.

Przeciętny czas wypalania wapniaka. Przy obliczeniach praktycznych interesuje nas nie szybkość wypalania w każdym momencie, lecz przeciętna szybkość wypalania i czas całkowitego wypalenia. Z równania

$$v=\frac{dx}{dt}=k\ (a-x)^{2/3}$$

po zcałkowaniu otrzymujemy:

$$kt=3\ [a^{1/3}-(a-x)^{1/3}]$$

lub

$$k_2t=a^{1/3}-(a-x)^{1/3}.$$

Przyrównywując: $x=a$ (koniec wypalania), znajdujemy:

$$t=\frac{a^{1/3}}{k_2}=b\,.\frac{(0{,}44\ d)^{1/3}}{k_2}$$

a ponieważ

$$k_2=\frac{2}{(0{,}44)^{1/3}.\,d^{2/3}}.\,K$$

więc

$$t=\frac{0{,}44\ d}{2\ K}.\,b\ \text{(dla czystego marmuru)},$$

lub oznaczając przez $m\%$ — zawartość $CaCO_3$ w wapniaku i przez β — stały spółczynnik proporcjonalności, mamy:

$$t_{\text{obj.}}=\frac{\beta\,.\,b\,.\,m\,.\,d}{K}\quad\ldots\ldots\ldots\quad(11)$$

Wielkość $t_{\text{obj.}}$ oznacza tu czas, wyrażony np. w minutach, potrzebny do wypalenia kawałka wapniaka o podstawowym wymiarze (krawędzi sześciana) $=b$ (np. *cm*). Czas ten jest wprost proporcjonalny:

do wielkości podstawowego wymiaru b;
do %-wej zawartości $CaCO_3$ — $m\%$;
do pozornego ciężaru właściwego wapniaka d

i odwrotnie proporcjonalny do spółczynnika szybkości K.

Ten zaś ostatni jest proporcjonalny do spółczynnika przenoszenia ciepła λ i do różnicy temperatur (T_1-T_2):

$$K=\nu\,.\,\lambda\,.(T_1-T_2)\quad\ldots\ldots\ldots\quad(12)$$

Przy wypalaniu różnych gatunków wapniaka w kawałkach jednakowej wielkości i w tej samej temperaturze czas wypalania, o ile spółczynnik K jest mało zmienny, winien być proporcjonalny do ciężaru właściwego, co — jak o tem wspomnieliśmy na początku — dostatecznie zgadza się z danemi naszych doświadczeń.

Dla praktyki technologicznej ważny jest nie czas wypalania jednakowych objętości wapniaka, lecz sprawność pieca, wyrażona w ilościach wagowych wapniaka (w *kg* $CaCO_3$), wypalanego przez dobę na m^3 pieca.

Tę sprawność $S_{wag.}$ znajdziemy, dla kawałków o wymiarze b jako:

$$S_{wag.} = S_{obj.} \times d = \frac{\psi}{t_{obj.}} \times d = \psi . \frac{K}{\beta . b . m} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Ta sprawność wagowa, o ile spółczynnik K byłby jednakowy dla różnych gatunków wapniaka, byłaby ta sama dla różnych wapniaków, niezależnie od d, a więc i od budowy fizycznej.

Widzieliśmy jednak z obliczeń w naszych rozważaniach teoretycznych, że spółczynnik K jest różny dla różnych wapniaków, np.

	K (przeciętne) w 1000°
dla marmuru	0,0140
„ wapniaka muszelkowego . .	0,0119
„ kredy	0,0104

Wypada z tego, że lżejsze wapniaki wypalają się wolniej, niż ciężkie, widocznie wskutek gorszego przewodnictwa cieplnego. Sprawność (wagowa) pieca jest nieco większa dla wapniaków bardziej ciężkich niż dla bardziej lekkich.

Wogóle zaś sprawność pieca jest:

wprost proporcjonalna do spółczynnika K, t. j. do spółczynnika przenoszenia ciepła λ i do różnicy temperatur $(T_1 - T_2)$;

a odwrotnie proporcjonalna do:
podstawowego wymiaru b kawałków
i do zawartości $m\%$ $CaCO_3$.

Według danych, podanych przez nas w artykule „O normach sprawności pieców wapiennych i pomp gazowych" ta sprawność $S_{wag.}$ winna wynosić około 1000 *kg* wapniaka na m^3 pieca i dobę. Dotyczy ona przeciętnych naszych wapniaków (o d=ok. 2,5 — 2,6), przeciętnej grubości kawałków i przeciętnej ilości używanego koksu. Według rozważań naszych, dla wapniaków lekkich (d=2,0 — 2,2) sprawność tę należy nieco zmniejszyć (np. do 800—900 *kg*). Przez stosowanie wapniaka w mniejszych kawałkach oraz przez środki, podwyższające temperaturę gazów w strefie wypalania (większy procent koksu, mniejszy nadmiar powietrza), sprawność pieca można podnieść znacznie powyżej normy.

Badania nad szybkością wypalania wapniaków prowadzone były przez nas dalej w latach 1930 i 1931 przy udziale pp. A. Newego, K. Bergera i M. Hiszpańskiego. Badano szybkość wypalania w atmosferze mieszanin powietrza z dwutlenkiem węgla.

STRESZCZENIE.

Zbadano szybkość wypalania czystego marmuru oraz kilkunastu gatunków wapniaków o rozmaitej strukturze fizycznej (wapniaki grubo- i drobno-krystaliczne, muszelkowate, kredowate) i różnym pozornym ciężarze właściwym d_p (od 2,70 do 1,70).

Zastosowana oryginalna metoda i aparatura stwarzała warunki, zbliżone do warunków wypalania w piecu wapiennym. Sześcianki wapniaka, ściśle określonych i jednakowych wymiarów (krawędź b = 28 *mm*), umieszczano w rurze pieca elektrycznego, przez którą w czasie wypa-

lania przepuszczano strumień powietrza o stałej ściśle określonej szybkości przepływu (V_n = ok. 90 $l/0^0,760$ *mm*). W gazach, wychodzących z pieca, w określonych odstępach czasu, oznaczano zawartość CO_2 zapomocą interferometru gazowego. Z danych doświadczalnych wykreślano krzywe szybkości wypalania, przyczem szybkość wypalania V obliczano ze wzoru:

$$V = \frac{V_n \times 1{,}977 \times p}{60\,(100 - p)}\; g\; CO_2/1',$$

którym: V_n oznacza objętość powietrza, *l/godz*, wchodzącą do pieca, po zredukowaniu do 0^0 i 760 *mm*; p — %-ową zawartość CO_2 w gazie, wychodzącym z pieca; 1,977 — ciężar (g) 1 l CO_2 w 0^0 i 760 *mm*.

Z wykresów szybkości przez odpowiednie obliczenie (sumowanie) znajdowano wydajność wypalania, wyrażoną w %-ach rozłożonego $CaCO_3$. Pomiary wykonano w temperaturach: 800^0, 900^0, 1000^0 i 1100^0.

Wpływ gatunku wapniaka, przy tej samej temperaturze wypalania (1000^0), zaznaczył się w tem, że przy wypalaniu kawałków jednakowej objętości, wapniaki ciężkie wypalały się w przeciągu dłuższego czasu, aniżeli lekkie, przyczem stosunki czasów wypalania były mniej więcej proporcjonalne do stosunków pozornych ciężarów właściwych (Rys. 17). Że zmianą temperatury, powyżej 800^0, podwyższenie temperatury o 100^0 zwiększa szybkość wypalania mniej więcej dwukrotnie.

Wychodząc z założenia, że proces wypalania składa się z trzech następczych procesów: przenoszenia ciepła, dysocjacji $CaCO_3$ i wychodzenia CO_2 i uważając, że wypalanie zachodzi na powierzchni rozdziału fazy CaO od $CaCO_3$, przyjmujemy, jako podstawę, że szybkość ogólna wypalania jest proporcjonalna do powierzchni wypalania:

$$v = k\ .\ S\; g\; CO_2/1'.$$

Ze wzoru tego, przez pewne przeróbki, dochodzimy do wzoru:

$$v = \frac{dx}{dt} = k\ (a - x)^{2/3},$$

w którym a oznacza początkową zawartość g CO_2 w wypalanym kawałku, x — ilość CO_2 wydzieloną do danego momentu, przyczem:

$$k = \frac{6}{(0{,}44)^{2/3}} \times \frac{K}{d^{1/3}}\ .$$

Przez całkowanie i zastąpienie: $\frac{k}{3} = k_2$, znajdujemy:

$$[k_2]_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1}\ [(a - x_1)^{1/3} - (a - x_2)^{1/3}]\ .$$

Spółczynniki k_2, obliczone według tego wzoru dla różnych momentów wypalania, są w pierwszem przybliżeniu wielkością stałą, wynoszącą w 1000^0 ok. 0,025. Ze wzrostem temperatury o 100^0 spółczynnik k_2 wzrasta ok. dwukrotnie.

Przy ściślejszem porównywaniu spółczynników k dla różnych momentów wypalania znaleziono, iż spółczynnik ten stopniowo spada i może być wyrażony przez wzór:

$$k = k'\ (1 - \alpha t)$$

lub przez bardziej racjonalny:

$$k = \frac{k''}{1 + \alpha t} .$$

Otrzymujemy wtedy po scałkowaniu:

$$[k'']_{t_1}^{t_2} = \frac{3\alpha\left[(a - x_1)^{1/3} - (a - x_2)^{1/3}\right]}{ln\,(1 + \alpha t_2) - ln\,(1 + \alpha t_1)} .$$

Wiedząc, że grubość warstwy wypalonego wapniaka jest proporcjonalna do czasu wypalania:

$$h = \varepsilon t ,$$

dochodzimy przez odpowiednie przeróbki do następującego wyrazu dla k:

$$k = \frac{k''}{1 + \alpha t} = \frac{k''}{1 + \gamma h} = \frac{k''}{1 + \frac{h}{\lambda_2}} ,$$

w którym:

$$\gamma = \frac{\alpha}{\varepsilon} ,$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{\gamma} .$$

Spółczynnik k, według tego wzoru, maleje w miarę posuwania się wypalania naprzód (wzrost grubości warstwy h), tem silniej im mniejszy jest spółczynnik λ_2. Obliczenie wielkości λ_2 prowadzi do wniosku, iż jest on mniejszy dla wapniaków bardziej porowatych i lekkich. Przyjąć więc można, że λ_2 jest wielkością proporcjonalną do spółczynnika przewodnictwa ciepła, a spółczynnik k — wielkością proporcjonalną do spółczynnika przenoszenia ciepła. Przypuszczenie takie zgadza się też dość dobrze z dwukrotnym wzrostem szybkości wypalania przy przejściu od 900° do 1000° i od 000° do 1100°.

Wniosek ogólny: w temperaturach powyżej 800°—900° szybkość wypalania wapniaka jest przedewszystkiem szybkością przenoszenia ciepła.

Z podstawowych teoretycznych wzorów można wyprowadzić wzór dla czasu $t_{obj.}$, potrzebnego do wypalania kawałków wapniaka o podstawowym wymiarze b:

$$t_{obj.} = \frac{\beta . b . m . d}{K} ,$$

w którym: m — oznacza %-ową zawartość $CaCO_3$, d — pozorny ciężar właściwy, K — spółczynnik szybkości, przyczem:

$$K = \nu . \lambda\,(T_1 - T_2),$$

gdzie λ oznacza spółczynnik przenoszenia ciepła, T_1 — temperaturę ogrzewających gazów, T_2 — wypalanego wapniaka.

Sprawność pieca, wyrażona w ilości wagowej wapniaka (kg), wypalonej przez dobę na m^3 pieca, daje się wtedy wyrazić wzorem:

$$S_{wag.} = \psi . \frac{K}{\beta . b . m} .$$

Spółczynniki K, a więc i sprawność pieca, są większe dla wapniaków zbitych o wysokim d, aniżeli dla lekkich i porowatych.

Professeur K. SMOLEŃSKI et Ingénieur H. IWANIK.

La vitesse de la calcination des calcaires.

Résumé.

On étudia la vitesse de la calcination d'un marbre pur et d'une quinzaine d'espèces de calcaires, possédant une différente structure physique (calcaires à grins gros et fins, coquillageux, à structure de craie) et possédant différents poids spécifiques apparents (p. s. app. 2,70 à 1,70).

A l'aide de la méthode et des appareils originaux on créa des conditions, rapprochées aux conditions de la calcination des calcaires dans les fours à chaux. Dans le tuyau d'un moufle électrique on plaçait des cubes de calcaire ayant tous les mêmes dimensions fixes (arrête b = 28 mm). Pendant la calcination on faisait passer de l'air par le tuyau, toujours à la même vitesse définie (V_n = près de 90 litres/0°, 760 mm). Dans certains intervalles de temps on déterminait la teneur en CO_2 des gaz, sortant du moufle, à l'aide d'un interféromètre à gaz. En se basant sur les résultats des essais on dressait des diagrammes donnant la vitesse de la calcination V, qu'on calculait à l'aide de la formule:

$$V = \frac{V_n \times 1{,}977 \times p}{60\,(100 - p)} \quad gr\ CO_2/1',$$

dans laquelle V_n signifie le volume de l'air entrant dans le moufle, en litres par heure, réduit à 0° et 760 mm de pression; p — la teneur en CO_2 (%) du gaz sortant du moufle, 1,977 — le poids en grammes d'un litre de CO_2 à 0° et 760 mm. Les diagrammes de la vitesse servaient à calculer (par addition) le rendement de la calcination, qu'on exprimait en % de $CaCO_3$ décomposé. Les essais étaient effectués aux températures de 800°, 900°, 1000° et 1100°.

L'influence de la qualité des calcaires, calcinés à la même température (1000°) se manifesta en ce que le temps nécessaire à la calcination des échantillons des calcaires lourds était plus long que le temps nécessaire à calciner les échantillons des calcaires légers, les échantillons ayant toujours le même volume. Les rapports entre les temps de la calcination sont à peu près proportionnels aux rapports entre les poids spécifiques apparents (Fig. 17). A des températures au-dessus de 800°, chaque haussement de la température de 100° augmente la vitesse de la calcination à peu près au double.

Partant du principe que la calcination se compose des trois procédés successifs: transmission de la chaleur, dissociation du $CaCO_3$ et dégagement du CO_2, et supposant que la calcination a lieu à la surface de séparation des phases CaO et $CaCO_3$, les auteurs admettent comme base des calculs suivants, que la vitesse totale de la calcination est proportionnelle à la surface de la calcination:

$$v = K \,.\, S \quad gr\ CO_2/1'.$$

Cette formule donne la formule suivante:

$$v = \frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^{2/3},$$

dans laquelle a — signifie la teneur initiale du morceau de calcaire en CO_2 gr., x — la quantité de CO_2 dégagée jusqu'au moment donné. La dépendance entre les coefficients k et K est:

$$k = \frac{6}{(0,44)^{1/3}} \times \frac{K}{d^{1/3}}.$$

Par intégration et remplacement de $\frac{k}{3} = k_2$ *on obtient:*

$$[k_2]_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \left[(a - x_1)^{1/3} - (a - x_2)^{1/3}\right].$$

Les coefficients k_2, *calculés d'après cette formule pour les différents moments de la calcination, ont à peu près une valeur constante, égale à 0,025 à la température de 1000°; à chaque 100° de plus le coefficient* k_2 *est le double.*

Après avoir comparé plus exactement les coefficients k pour les différents moments de la calcination, on trouva que ces coefficients diminuent peu à peu et peuvent être exprimés par la formule:

$$k = k_1 (1 - \alpha t) \quad ou \quad par \quad k = \frac{k''}{1 + \alpha t}.$$

Après intégration on obtient:

$$[k'']_{t_1}^{t_2} = \frac{3\alpha\left[(a - x_1)^{1/3} - (a - x_2)^{1/3}\right]}{ln\,(1 + \alpha t_2) - ln\,(1 + \alpha t_1)}.$$

Vu que l'épaisseur de la couche du calcaire calciné est proportionnelle à la durée de la calcination:

$$h = \varepsilon t,$$

le coefficient k obtient en résultat de transformations les expresssions suivantes;

$$k = \frac{k''}{1 + \alpha t} = \frac{k''}{1 + \gamma h} = \frac{k'}{1 + \frac{h}{\lambda_2}},$$

dans lesquelles:

$$\gamma = \frac{\alpha}{\varepsilon},$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{\gamma}.$$

Le coefficient k diminue, d'après cette formule, à mesure que la calcination avance (accroissement de l'épaisseur h de la couche), il diminue d'autant plus que le coefficient λ_2 *est plus petit. Le calcul de la valeur de* λ_2 *amène à la conclusion que ce coefficient est plus petit pour les calcaires plus poreux et plus légers. Ainsi, on peut admettre, que* λ_2 *est une valeur proportionnelle au coefficient de la conductance de la chaleur et le coefficient k — une valeur proportionnelle au coefficient de la transmission (du transfèrement) de la chaleur. Une admission pareille est aussi en assez bon accord avec l'augmentation de la vitesse de la calcination au double si la température est haussée de 900° à 1000° et de 1000° à 1100°.*

Conclusion générale: aux températures dépassant 800°—900° la vitesse de la calcination représente avant tout la vitesse de la transmission de la chaleur.

A partir des principales formules théorétiques on peut déduire la formule du temps $t_{vol.}$, *nécessaire à la calcination des morceaux de calcaire, ayant les dimensions fondamentales b:*

$$t_{vol.} = \frac{\beta \,.\, b \,.\, m \,.\, d}{K},$$

dans laquelle m—signifie la teneur en $CaCO_3$ *%, d—le poids spécifique apparent, K — le coefficient de la vitesse et*

$$K = \nu \,.\, \lambda (T_1 - T_2),$$

où λ signifie le coefficient de la transmission de la chaleur. T_1 *— la température du milieu chauffant (parois, air)* T_2 *— la température du calcaire calciné.*

Le débit du four à chaux, exprimé comme poids du calcaire (kg), brûlé en 24 heures par mètre cube de la capacité du four, peut être exprimé alors par la formule:

$$S_{poids} = \psi \frac{K}{\beta \,.\, b \,.\, m}.$$

Les coefficients K, par conséquence aussi le débit du four à chaux, sont plus grands pour les calcaires compacts à poids spécifique plus élevé, que pour les calcaires légers et poreux.

XVI

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. W. REICHER.

Niezwykły osad z turbokompresora gazu saturacyjnego*).

W jednej z cukrowni, którą zwiedziliśmy w czasie kamp. 1927/28 r. z racji studjów naszych nad piecami wapiennemi, do pompowania gazu saturacyjnego służy turbokompresor, ustawiony przed paru laty przez znaną firmę Brown-Boveri z Baden pod Zürichem.

Jest to kompresor o dwóch kołach turbinowych, n = 9 000 obr./min., pędzony od elektromotoru o 3000 obr., dostarczonego przez Polskie Zakłady Elektryczne Brown- Boveri w Żychlinie; od wała motoru do kompresora—przekładnia trybowa, o zębach frezowanych ze stali niklowej; przekładnia pracuje zanurzona w oleju, zawartym w zamkniętej skrzynce, z której zagrzany olej zabierany jest pompką i po ochłodzeniu w specjalnej chłodniczce zawracany do skrzynki. Przekładnia ta pracuje już parę kampanij bez żadnego uszkodzenia, nie zakłóciwszy ani razu prawidłowego biegu motoru i kompresora. Na komunikacji ssącej ustawiony jest wentyl do regulowania ilości gazu, wyciąganego z pieca, co tem bardziej okazało się konieczne, iż zarówno piec (V = około 80 m^3) jak turbokompresor (o sprawności około 75 m^3/1') projektowane były na 10 000 q — 12 000 q buraków na dobę, przerabiała zaś fabryka faktycznie (27/28 r.) 7 000—7500 q, wentyl jest więc stale częściowo przymknięty. „Ciąg" przed kompresorem wynosił 100 — 125 mm Hg, czyli 0,13 — 0,16 atm., a więc ciśnienie gazu równa się 0,87 — 0,84 atm. Ciśnienie gazu za kompresorem wynosi 1,38 — 1,42 atm. Motor zużywa 150 — 170 amperów przy 380 woltach czyli 60 — 70 KW/godz.

Dyrektor fabryki uskarżał się przed nami, iż turbokompresor ulega dość często zanieczyszczeniu „jakimś osadem", który, zebrawszy się (między łopatkami pierwszego wirnika) w większej ilości, powoduje znaczne zmniejszenie sprawności kompresora, tak, iż trzeba zatrzymywać motor i czyścić kompresor, na co traci się ok. 1 godziny czasu. W czasie poprzedniej kampanji (1926/27 r.) wypadało czyścić kompresor prawie co 24 —

---

* Gaz. Cukr., **65**, 1929 r., str. 505, 529.

36 godz. Uważając, że przyczyną tworzenia się osadu jest zbyt słaba płóczka gazowa, ustawiono drugą dodatkową płóczkę o wymiarach znacznie większych, niż poprzednia. Prócz tego zapełniono łapacz, znajdujący się na komunikacji ssącej, wełną drzewną, nasyconą smołą. Środki te pomogły o tyle, iż kompresor wystarczyło czyścić w 1927/28 r. co 7 — 10 dni.

Tak się jednak zdarzyło, iż przez kilka pierwszych dni naszego pobytu turbokompresor wypadło parę razy czyścić co 24 godziny.

Analiza gazu saturacyjnego wykazała, iż w okresie tym gaz ten zawierał bardzo znaczne ilości CO (tlenku węgla) z powodu dodawania do wapniaka bardzo znacznego nadmiaru koksu; zachodził tu przypadek źle uregulowanego biegu pieca, analogiczny do opisanego przez nas w Gaz. Cukr. t. 61, s. 904. Proces wypalania wapniaka zachodził więc w atmosferze silnie redukcyjnej, zbliżonej do tej, jaka panuje w piecach metalurgicznych przy wytapianiu metali z rud.

Osad, wydobyty w tym czasie z kompresora, przedstawiał subtelny proszek o barwie szaro-żółtawej. Doraźne badanie, wykonane w laboratorjum fabrycznem, dało co następuje: osad źle zwilża się wodą, przy ogrzewaniu z wodą część osadu rozpuszcza się, przy zadaniu osadu rozcieńczonym kwasem solnym wydziela się H_2S, a przy następnem ogrzewaniu — gaz o ostrym zapachu, jakby SO_2; przy ogrzewaniu suchego osadu w probówce — tworzy się na chłodnych jej częściach szaro-żółty nalot, a jednocześnie daje się wyczuć jakby zapach siarki. Znalezione własności osadu kazały przypuszczać, iż zawiera on wolną siarkę lub też związki jej, w których siarka nie jest utleniona do końca, oraz pozwalały domyślać się, iż zachodzi związek między silnie redukcyjną atmosferą pieca a składem opału.

Dla wyjaśnienia tej sprawy oraz dla ewentualnego odszukania przyczyn, wywołujących tworzenie się osadu w turbokompresorze, postanowiono wykonać w C. L. C. szczegółową analizę osadu.

1. Analiza osadu z turbokompresora[1]).

Badanie jakościowe. Przez ekstrahowanie wysuszonego osadu czystym siarczkiem węgla (uprzednio świeżo przedestylowanym), stwierdzono przedewszystkiem, iż osad zawiera 3,7% substancyj, przechodzących do tego rozpuszczalnika. Przy staniu roztworu tych substancyj, po odpędzenu siarczku węgla, w eksykatorze wydzieliły się szaro-żółte kryształy w postaci podługowatych pryzmatów. Krystaliczną masę przemyto kilkakrotnie małą ilością benzenu (benzolu), otrzymano w ten sposób czyste kryształy, które posiadały następujące własności:

punkt topliwości — 118° — 119°; ogrzewane w próbówce dają ciemną ciecz, która ogrzana do wysokiej temperatury wre, dając w temper. ok. 450° ciężkie opary o zapachu siarki; ogrzane w tygielku przy dostępie powietrza — topią się i zapalają, dając mało widoczny niebieskawy płomyczek oraz wydzielając duszący zapach SO_2 (spalonej siarki); część krystalicznej substancji spalono z mieszaniną Eschka (jak przy oznaczaniu siarki w węglu), ogrzano z wodą bromową, a przesącz po zakwaszeniu zadano $BaCl_2$, wytworzył się obfity biały osad ($BaSO_4$) Wszystkie te dane zgodnie świadczą o tem, iż krystaliczna substancja, wyciągnięta z osadu siarczkiem

[1]) Wobec wykrycia w osadzie kilku niezwykłych składników, podajemy *szczegółowy* opis analizy jakościowej i ilościowej osadu, ażeby dać dowód prawidłowości stosowanych przez nas metod analitycznych i możność ich sprawdzenia.

węgla, jest niewątpliwie *wolną siarką;* ilość jej wynosi ok. 2,2% licząc na suchy osad. Z benzolu, którym były przemyte kryształy siarki, po odparowaniu rozpuszczalnika pozostała ciemno zabarwiona gęsto-oleista substancja, która ogrzewana w tygielku częściowo uległa odparowaniu, pozostawiając węglisty osad, poczem zapaliła się, a wyprażona po spaleniu nie pozostawiła żadnej pozostałości. Ze względu na opisane własności substancję tę uważamy za t. zw. *ciała bitumiczne*. Ilość ich wynosi 1,7%.

Osad, po wyciągnięciu siarczkiem węgla siarki i ciał bitumicznych, wygotowano parę razy z wodą, odsączono i przemyto, rozdzielając go w ten sposób na *część, rozpuszczalną w wodzie* — ilość jej wyniosła 51,6%, i na *część w wodzie nierozpuszczalną*, której ilość wyniosła 44,3%.

Co do składników, rozpuszczalnych w wodzie, to te nietrudno było à priori odgadnąć. Osady, powstające z gazu saturacyjnego, a zatrzymujące się bądź w przewodach gazowych, bądź w pompie gazowej (w skrzynce suwakowej, w cylindrze), bądź wreszcie w gniazdach zaworów przy kotłach saturacyjnych, wielokrotnie w różnych czasach były badane; główna ich część rozpuszcza się zwykle w wodzie i składa się z *chlorków, siarczanów i węglanów sodu i potasu*[1]). Przystąpiliśmy więc odrazu do analizy ilościowej. W trakcie wykonywania analizy okazało się, iż oprócz *jonów: sodu* ($Na^{\cdot}$), *potasu* ($K^{\cdot}$), *wapnia* ($Ca^{\cdot\cdot}$), *chloru* (Cl'), *kwasu siarkowego* (SO_4''), *kwasu węglowego* (CO_3''), część osadu, rozpuszczalna w wodzie, zawiera jeszcze znaczną ilość *jonów kwasu tiosiarkowego* (S_2O_3'').

Zauważono, iż po zakwaszeniu kwasem solnym roztwór przy powolnem ogrzewaniu stopniowo mętniał, poczem wydzielał się żółty osad; osad ten odcedzony i zbadany okazał się *siarką;* jednocześnie przy ogrzewaniu wydzielały się znaczne ilości SO_2 i ślady H_2S. Prowadziło to do wniosku, iż w roztworze obecny jest *tiosiarczan*, który przy ogrzewaniu z HCl rozkłada się według znanej reakcji:

$$Na_2 S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + S + SO_2 + H_2O.$$

Wniosek ten potwierdził się przez to, iż roztwór badany zużywał znaczną ilość roztworu jodu na utlenianie (tiosiarczanu). Ponieważ wykonana dalej szczegółowa analiza jakościowa nie wykryła w badanym roztworze ani siarczków ani siarczynów, stąd wniosek ostateczny, iż związkiem, wydzielającym przy rozkładzie: S i SO_2 oraz zużywającym jod, jest *tiosiarczan.*

Wykonana dalej analiza szczegółowa udowodniła prócz tego obecność w rozpuszczalnej części: nieznacznej ilości *jonów amonu* ($NH_4^{\cdot}$) oraz śladów *jonów jodu* (J') i *bromu* (Br').

Co dotyczy części osadu w *wodzie nierozpuszczalnej*, to wykonane początkowo według zwykłych metod oznaczenie ilościowe pospolitych składników (SiO_2, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, CaO, MgO etc.) dało w sumie składników znacznie mniej, niż 100%. Fakt ten, a także zauważone przy wykonaniu analizy odchylenia od zwykłego szablonu i wskazania na obecność innych jeszcze składników, doprowadziły do zrozumienia konieczności wykonania systematycznej analizy jakościowej osadu.

---

[1]) Osobiście wypadło mi dwa razy w życiu zetknąć się z takiemi osadami. Po raz pierwszy w r. 1899, kiedy jako młody student odbywałem pierwszą swą kampanję cukrowniczą w Sokołówce na Podolu. Szefem moim był starszy chemik ś. p. Leonard Grzybowski, człowiek wybitnych zdolności i wielkiego zamiłowania do badań chemicznych. Wspólnie z nim badaliśmy osady, tworzące się w pompie gazowej, i znaleźliśmy, że są to sole potasowe i sodowe. Po raz wtóry — w r. 1912, w Instytucie Technologicznym w Petersburgu, kiedy pod moim kierunkiem stud., R. Frydlender badał podobne osady, przywiezione przez niego z praktyki w cukrowni. *K. S.*

Szczegółowa analiza jakościowa osadu wykonana została według ogólnych zasad z zastosowaniem w razie potrzeby metod, pozwalających wykryć nawet minimalne ilości składnika. Badano oddzielnie, po uprzedniem wyciągnięciu osadu siarczkiem węgla: 1) część rozpuszczalną w wodzie, 2) część rozpuszczalną (po uprzedniem wyciągnięciu wodą), w słabym kwasie solnym, 3) dalej, część pozostałości rozpuszczalną w stężonym HCl, wreszcie 4) pozostałość nierozpuszczalną w stężonym HCl[1]).

1) *Część rozpuszczalna w wodzie.* Wykryto w niej wymienione już jony: $\mathbf{K^{\cdot}}$ $\mathbf{Na^{\cdot}}$, $\mathbf{NH_4^{\cdot}}$, $\mathbf{Ca^{\cdot\cdot}}$, $\mathbf{Cl'}$, $\mathbf{SO_4''}$, $\mathbf{S_2O_3''}$ i $\mathbf{CO_3''}$ oraz ślady $\mathbf{J'}$ i $\mathbf{Br'}$. Próby zaś na zawartość jonów PO_4''', BoO_2', F', SO_3'', S'', CN', CNS' i niektóre inne wypadły *ujemnie*.

2) *Część rozpuszczalna w słabym kwasie solnym.* Przy zadaniu rozcieńczonego roztworu wodą siarkowodorową strącił się dość obficie żółtawy osad, który po odsączeniu i przemyciu wodą siarkowodorową zadany następnie ciepłym żółtym siarczkiem amonowym rozpuścił się w nim całkowicie. Świadczy to o tem, iż H_2S strącić tu mógł tylko As, Sb i Sn (arsen, antymon i cynę). Roztwór w siarczku amonowym zadano HCl i ogrzano ,strącono w ten sposób ponownie siarczki domniemanych pierwiastków (As, Sb i Sn); odcentryfugowano je i przemyto. Poczem ogrzewano te siarczki z roztworem $(NH_4)_2CO_3$, który rozpuszcza głównie tylko As_2S_3; rozpuściła się główna część siarczków. Odsączono i zadano przesącz HCl, strącił się dość obficie żółty kłaczkowaty osad, co świadczy o obecności As (arsenu). W celu upewnienia się, czy żółty osad jest rzeczywiście siarczkiem arsenu, odcentryfugowano go i utleniono wodnym roztworem H_2O_2 w amonjakalnem środowisku, osad rozpuścił się a otrzymany roztwór z magnezjalną miksturą dał biały krystaliczny osad arsenjanu amono-magnezowego; tenże roz twór z $AgNO_3$ dał charakterystyczny, czekoladowy osad arsenjanu srebra. W ten sposób z całą pewnością została udowodniona obecność w badanym osadzie **arsenu** (**As**) w ilości względnie dość znacznej.

Po siarce i tiosiarczanie był to znów nowy nieoczekiwany składnik osadu z gazu saturacyjnego!

Pozostałość, nierozpuszczoną wyżej w $(NH_4)_2CO_3$, badano na obecność cyny i antymonu. Rozpuszczono ją w kwasie solnym przy ogrzewaniu, odsączono od wydzielonej siarki i przez dodanie do przesączu wody siarkowodorowej strącono ponownie siarczki, przyczem otrzymano osad barwy brunatnej, co już świadczy o obecności cyny. Rozpuszczono go w kwasie solnym, roztwór zagęszczono do niewielkiej objętości i wykonano z nim próbę z blaszką platynową i cynkiem, otrzymano na blaszce ciemną plamę (metaliczną cynę); roztwór otrzymany przez zmycie tej plamy kwasem solnym redukował roztwór sublimatu ($HgCl_2$) do kalomelu ($HgCl$). Reakcje te potwierdzają, iż badany przez nas osad zawiera nieznaczną ilość **cyny** (**Sn**)!

Z drugą porcją dopiero co wspomnianego roztworu wykonano próbę na blaszce platynowej w zetknięciu z cyną; otrzymano na blaszce czarną plamę, co świadczy o obecności śladów **antymonu** (**Sb**)!

Przesącz po strąceniu metali grupy siarkowodorowej (w naszym przypadku As, Sn, Sb) ogrzano z HCl, odcedzono od strąconej siarki ,odparowano do sucha, wysuszono i ponownie rozpuszczono w HCl i wodzie, poczem odcedzono. Roztwór ten, zadany kroplą H_2O_2, nabiera silnie żółtej barwy, co świadczy o obecności śladów **tytanu** (**Ti**). Próbka tegoż roztworu, zadana w wiadomy sposób molibdenjanem amonu, dała obficie żółty, krystaliczny osad, co, jak wiadomo, świadczy o obecności *jonów* **kwasu fosforowego** ($\mathbf{PO_4'''}$), w dość znacznej ilości. Dalej prowadzono analizę według powszechnie stosowanych metod (porównaj np. Treadwell — Analiza jakościowa), uwzględniając zawartość kwasu fosforowego. Wykryto obecność:

jonów $\mathbf{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ — **żelaza**, $\mathbf{Al^{\cdot\cdot\cdot}}$ — **glinu** i $\mathbf{Zn^{\cdot\cdot}}$ — **cynku** (!), wszystkich trzech w znacznej ilości,
jonów $\mathbf{Mn^{\cdot\cdot}}$ — **manganu** — ślady,
oraz jonów $\mathbf{Ca^{\cdot\cdot}}$ — **wapnia** i $\mathbf{Mg^{\cdot\cdot}}$ — **magnezu**, w dość znacznej ilości.

3) *Część, rozpuszczalna w stężonym HCl*, badana w sposób opisany w p. 2., dała naogół obecność tych samych składników, co część rozpuszczalna w słabym kwasie solnym, lecz w innem nieco ustosunkowaniu wzajemnem.

[1]) Przy wykonaniu analizy jakościowej korzystaliśmy z nowego dobrego podręcznika analizy jakościowej: Dr. Wilhelm Böttger, Qualitative Analyse und ihre wissenschaftliche Begründung, Leipzig, 1925.

4) *Część, nierozpuszczalna w kwasie solnym*, zawierała prawie wyłącznie **krzemionkę.** Po odparowaniu SiO_2 z kwasem fluorowodorowym pozostała nieznaczna ilość białego ciężkiego osadu, nierozpuszczalnego w wodzie. Osad ten z wodą siarkowodorową przechodził w czarny strąt, nierozpuszczalny w siarczku amonowym. Osad pierwotny rozpuścił się przy ogrzewaniu z roztworem octanu amonowego; roztwór chromianu potasowego (K_2CrO_4), dodany do roztworu substancji w octanie amonowym, dał charakterystyczny osad chromianu ołowiu ($PbCrO_4$). Z reakcyj tych wynika, iż krzemionka zawierała domieszkę nieznacznej ilości **ołowiu** (Pb) w postaci siarczanu ołowiu ($PbSO_4$).

W części badanego osadu, nierozpuszczalnej w wodzie, wykryto też obecność **siarczków** (jonów S'') z wydzielania się H_2S przy zadaniu kwasem.

Analiza ilościowa osadu wykonana została, z uwzględnieniem wykrytego składu jakościowego, jak następuje.

W pierwotnym całkowitym osadzie oznaczono przedewszystkiem *wilgoć* przez suszenie w 100 — 105°. W suchym osadzie oznaczono następnie *siarkę* i *ciała bitumiczne* przez ekstrakcję siarczkiem węgla. Osad, niezawierający siarki, rozdzielono przez ługowanie gorącą wodą (ok. 400 cm^3 wody, użytej w kilku porcjach, na 5 gr. osadu): 1) na część rozpuszczalną w wodzie, i 2) na część w wodzie nierozpuszczalną, które analizowano dalej oddzielnie.

Część rozpuszczalna w wodzie. Określoną część roztworu odparowano do sucha i wysuszono do stałej wagi, w celu oznaczenia ilości substancji rozpuszczalnej w wodzie. W innych określonych porcjach oznaczono:

a) $Na^{\cdot}$ i $K^{\cdot}$ w sposób następujący. Po odparowaniu do sucha z kwasem solnym rozpuszczono w gorącej wodzie i odcedzono (od siarki, która strąciła się przy działaniu kwasu na tiosiarczan). Z przesączu strącono $Ca^{\cdot\cdot}$ przez gotowanie po dodaniu roztworu węglanu amonowego i szczawianu amonowego, poczem odsączono. Przesącz odparowano do sucha, rozpuszczono w niewielkiej ilości wody i dodano raz jeszcze $(NH_4)_2CO_3$ w celu przekonania się, czy $Ca^{\cdot\cdot}$ strącony został do końca. Odparowano raz jeszcze do sucha, w miseczce platynowej, poczem zadano kwasem siarkowym, odparowano do sucha, unikając ogrzewania miseczki do zbyt wysokiej temperatury (ze względu na lotność K_2SO_4 i Na_2SO_4 w temperaturze powyżej 600° — 700°), poczem dodawano małemi porcjami stały węglan amonowy i ogrzewano póty, póki zawartość miseczki nie doszła do stałego ciężaru. Węglan amonowy ułatwia przejście pirosiarczanu potasowego w siarczan, które inaczej wymagałoby ogrzewania do zbyt wysokiej temperatury, grożącej stratą potasowców. W otrzymanej w ten sposób i zważonej masie siarczanów sodu i potasu oznaczono zawartość SO_4'' przez strącenie $BaCl_2$. Z ciężarów: sumy $K_2SO_4 + Na_2SO_4$ oraz jonów SO_4'' obliczono, według znanego, łatwego do wyprowadzenia wzoru, ilość $K^{\cdot}$ i $Na^{\cdot}$. Przesącz od strącenia $BaSO_4$ przerobiono na chlorki potasowców, usuwając $Ba^{\cdot\cdot}$ (z nadmiaru użytego $BaCl_2$) przez parokrotne strącenie węglanem amonu. W roztworze, zawierającym KCl i $NaCl$ oznaczono ilość $K^{\cdot}$ według znanej metody chloroplatynowej; ilość $K^{\cdot}$, znaleziona w ten sposób zgodziła się dobrze z ilością $K^{\cdot}$, obliczoną z ilości siarczanów.

b) $Ca^{\cdot\cdot}$, Cl' i SO_4'' oznaczono według zwykłych powszechnie znanych metod.

c) S_2O_3'' (jony tiosiarczanu) oznaczono według dwóch metod: 1) bezpośrednio przez mianowanie jodem, i 2) pośrednio, przez oznaczenie całkowitej ilości S, znajdującej się w roztworze, w postaci SO_4'', po uprzedniem utlenieniu (do utlenienia stosowano Br lub amonjakalny roztwór H_2O_2, z jednakowym wynikiem), i odjęcie ilości S znajdującej się w pierwotnym roztworze w postaci SO_4''; znalezioną z różnicy ilość S przeliczono na S_2O_3''. Między wynikami, znalezionemi według tych dwóch metod, okazała się pewna różnica: mianowanie jodem dało nieco wyższy rezultat.

d) CO_3'' oznaczono przez mianowanie wodnego roztworu na zimno wobec fenoloftaleiny.

e) $NH_4^{\cdot}$ przez destylację z $NaOH$ do mianowanego kwasu i odwrotne mianowanie.

Część w wodzie nierozpuszczalna. Osad, zadany stężonym HCl, odparowano do sucha, wysuszono na łaźni wodnej, a później w suszarce; zwilżono HCl, zalano wrzącą wodą i odsączono od części w kwasie solnym nierozpuszczalnej. Przesącz raz jeszcze odparowano z kwasem HCl do sucha i t. d., w celu ostatecznego usunięcia krzemionki. Przesącz, po oddzieleniu krzemionki, zakwaszono kwasem solnym zadano wodą siarkowodorową, ogrzano i powtórnie dodano wody siarkowodorowej, wypełniono kolbkę do pełna wodą przegotowaną, zakorkowano i pozostawiono przez noc. Następnie osad strąconych siarczków (głównie As_2S_3) odsączono przez wysuszony i zważony sączek, przemyto wodą siarkowodorową z dodatkiem $NaNO_3$, potem samą wodą siarkowodorową, a następnie w celu, usunięcia wolnej siarki,

przemyto: alkoholem, mieszaniną alkoholu i siarczku węgla i znów alkoholem. Sączek z osadem siarczków wysuszono w atmosferze dwutlenku węgla w 100°—105°

Przesącz, po oddzieleniu metali grupy siarkowodorowej, ogrzewano z HCl, odcedzono, zagęszczono i przeniesiono do kolby na 250 cm^3, skąd czerpano poszczególne porcje do następnych oznaczeń:

a) P_2O_5 oznaczono według zwykłych metod, strącając (dwukrotnie) roztworem molibdenjanu amonu i oznaczając potem, jako pirofosforan magnezu.

b) ZnO oznaczono po strąceniu: $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ nadmiarem amonjaku wobec NH_4Cl, powtarzając to strącenie trzykrotnie.

Przesącze, zawierające cynk, zagęszczono, zakwaszono słabo zapomocą HCl, dodano ostrożnie Na_2CO_3 do zmętnienia, które rozpuszczono w kilku kroplach amonjaku, i strącono $Zn^{\cdot\cdot}$, jako ZnS, przez dodanie $(NH_4)_2S$ wobec NH_4CNS. Odsączony i przemyty biały osad ZnS wysuszono, przeniesiono do tygla Rose'go, dodano czystej siarki i wyprażono w strumieniu wodoru.

c) $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ oznaczono według zwykłych metod z uwzględnieniem zawartości P_2O_5.

d) CaO i MgO — według zwykłych metod.

Przy oznaczaniu SiO_2 w osadzie po ulotnieniu się krzemionki z kwasem fluorowodorowym pozostałość zważono, jako $PbSO_4$.

Oznaczenie CO_2, wody związanej i inn. przez prażenie do stałej wagi wykonano nad osadem po wyługowaniu go wodą i wysuszeniu w 105°.

S związaną oznaczono w tymże osadzie, po uprzedniem stopieniu z sodą i saletrą, w postaci $BaSO_4$.

Tablica I podaje wyniki analizy ilościowej badanego osadu, w przeliczeniu na 100 cz. substancji suchej.

TABLICA I.

Skład osadu z turbokompresora gazu saturacyjnego.

W 100 cz. substancji suchej:

Siarki wolnej, S	2,24%	*3,96% — część rozpuszczalna w siarczku węgla*
Ciał bitumicznych	1,72%	
Jonów sodu, $Na^{\cdot}$	6,28%	*51,61% — część rozpuszczalna w wodzie*
„ potasu, $K^{\cdot}$	16,02%	
„ wapnia, $Ca^{\cdot}$	0,15%	
„ amonu, $NH_4^{\cdot}$	0,09%	
„ kwasu siarkowego, SO_4''	6,00%	
„ kwasu tiosiarkowego, S_2O_3''	5,87%	
„ chloru, Cl'	15,58%	
„ kwasu węglowego, CO_3''	1,08%	
Krzemionki, SiO_2	21,06%	*44,28% — część nierozpuszczalna w wodzie.*
Siarczanu ołowiu, $PbSO_4$	0,42%	
Siarczku arsenu, As_2S_3	0,80%	
Siarczków cyny i antymonu, SnS i Sb_2S_3 ok.	0,10%	
Tlenku cynku, ZnO	4,19%	
Tlenków żelaza i glinu, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$	5,56%	
Tlenku wapnia, CaO	3,77%	
Tlenku magnezu, MgO	2,20%	
Bezwodnika kwasu fosforowego, P_2O_5	0,74%	
Strata przy prażeniu (CO_2, woda związana, C z koksu i t. p.)	5,44%	
Inne składniki oraz błędy analizy		*0,15%*
Razem		*100,00%*

Uwaga. Skład części, rozpuszczalnej w wodzie, wobec tego, iż badano ją w roztworze wodnym, podajemy w postaci jonów: zasadowych (katjonów) — $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ i $NH_4^{\cdot}$, i kwasowych (anjonów) — SO_4'', S_2O_3'', Cl' i CO_3''. Składa się ta część głównie z chlorków, siarczanów i tiosiarczanów potasu i sodu. Ogólna ilość katjonów zgadza się w granicach błędów analitycznych, z ogólną ilością anjonów, jak o tem świadczy następujące zestawienie równoważników:

$Na^{\cdot}$	0,2960;	SO_4''	0,1255;
$K^{\cdot}$	0,4092;	S_2O_3''	0,1049;
$Ca^{\cdot\cdot}$	0,0073;	Cl'	0,4274;
$NH_4^{\cdot}$	0,0051;	CO_3''	0,0362;
Katjonów	0,7176;	Anjonów	0,6940;

Łączenie katjonów z anjonami na sole może być wybrane dowolnie.

Skład części nierozpuszczalnej w wodzie podany został w postaci tlenków zasadowych i kwasowych; zawartość ołowiu, arsenu, cyny i antymonu podana jest w postaci takich związków, jakie według wszelkiego prawdopodobieństwa, w osadzie się znajdują.

2. Przyczyny, powodujące obecność w gazie osadu, zatrzymującego się w turbokompresorze.

Jako fakt, zdający się nie ulegać wątpliwości, przyjmujemy, iż osad, zanieczyszczający turbokompresor, zawarty jest, w postaci „pyłu", w gazie saturacyjnym już przed turbokompresorem, a tworzące go składniki znajdują się już w gazie, wychodzącym z pieca.

Powstawanie osadów, wydzielających się z gazu saturacyjnego w przewodach gazowych (przed płóczką i za nią), w łapaczach, w pompie gazowej (w skrzynce suwakowej, w kanalikach, w cylindrze), w przewodach tłoczących (szczególniej w wentylach przy kotłach saturacyjnych) znane było oddawna i wielokrotnie w literaturze opisane[1]). O ile badano osady, wydzielone z gazu, który już przeszedł przez płóczkę, to w skład ich wchodziły prawie wyłącznie siarczany i chlorki (w małej ilości węglany) potasu i sodu; składniki, nierozpuszczalne w wodzie (SiO_2, Al_2O_3, $CaCO_3$), obecne były w ilościach nieznacznych. Taki „selekcyjny" skład osadów pozwolił Pellet'owi i inn. dać proste i niewątpliwie słuszne wytłumaczenie przyczyny powstawania takich osadów. Tłumaczenie to, w naszej interpretacji i z naszemi uzupełnieniami, przedstawia się jak następuje. Sole potasowców, (szczególniej samego potasu), a przedewszystkiem ich chlorki i w mniejszym stopniu siarczany ,w wysokiej temperaturze, jaka panuje w pasie wypalania pieca wapiennego (1000°—1200°), są już wyraźnie, jak mówi się, „lotne", t. j. posiadają już dość znaczną prężność pary[2]), przez co przechodzą

[1]) Porównaj np. Schulz, Zeit. d. Ver. Deutsch. Zuckerind., t. XV, s. 765 (1865 r.), Classen, Zeit. d. Ver. Deutsch. Zuckerind., t. XVII, s. 268 (1867 r.), Andrlík, Zeit. f. Zuckerind. in Böhmen, t. XXI, s. 477 (1896 r.), Kovař, Zeit. f. Zuckerind. in Böhmen, t. XXI, s. 478 (1896 r.), Jesser, Deutsche Zuckerind., t. XXIII, s. 1575 (1898 r.), Pellet i Vivien, Bullet. de l'Assoc. d. Chimistes, t. XX, s. 125 (1902/3 r.), Frydlender, Wiestn. Sacharn. Promyszl., .t XIII, s. 273, 320, 898 (1912 r.).

[2]) Punkt wrzenia KCl i $NaCl$ wynosi ok. 1500°. Prężność pary p w temperaturze t wynosi:

	KCl		K_2SO_4
t.	801°;	1044°;	1130°
p.	1,54 *mm Hg;*	8,33 *mm;*	0,4 *mm.*

w postaci pary do gazu saturacyjnego. Przy ochłodzeniu gazu do niższej temperatury (np. około 500° u wylotu gazu z pieca) pary soli potasowców ulegają początkowo skropleniu, a następnie zestaleniu. Z powodu minimalnego stężenia tych soli w gazie (wynosi ono, według naszych obliczeń, np. około 0,1 — 0,2 gr. w m^3 gazu) skroplone lub zestalone sole wydzielają się w postaci cząstek (kulek) o niezmiernie drobnych wymiarach (średnicy) czyli o bardzo wysokim stopniu rozproszenia, dając z gazem to, co nazywamy „*mgłą*" lub „*dymem*". Bardzo drobne cząstki cieczy lub ciała stałego, „zawieszone" w gazie, opadają bardzo powoli. Według prawa Stokes'a szybkość opadania v takich cząstek znajduje się w następującej zależności od ich średnicy δ:

$$v = \frac{\delta^2 (s - \rho) g}{18 \eta}.$$

We wzorze tym oznaczają: v — szybkość spadania w *cm*/sec, s — gęstość substancji cząstek, ρ — gęstość gazu, g — przyśpieszenie siły ciężkości (981 *cm*/sec²), η — spółczynnik tarcia wewnętrznego (w dynach).

Jeżeli przyjmiemy, że $s = 2$ (ρ — gęstość powietrza — możemy odrzucić jako bardzo małą w porównaniu z s), i η — dla powietrza w 20° = 0,00018, czyli ∞ 2.10⁻⁴, to znajdziemy, iż szybkość spadania wynosi:

dla cząstek o $\delta = 10^{-3}$ *cm* (0,01 *mm*) $v =$ ok. 0,5 *cm*/sec,
,, $\delta = 10^{-4}$ *cm* (1 μ) $v =$ ok. 0,005 *cm*/sec, czyli 18 *cm*/*godz*.,
,, $\delta = 10^{-5}$ *cm* (0,1 μ) $v =$ ok. 0,00005 *cm*/sec, czyli *1,8 mm*/*godz*.!

Bardzo subtelny pył, tworzący „mgłę" lub „dym" z gazem, zawiera właśnie cząstki o tak małej średnicy, jak 10^{-4}—10^{-5} *cm*, a nawet jeszcze mniejsze, znajdujące się w koloidalnym stanie rozproszenia. Cząstki takie, jak widzimy, posiadają znikomą szybkość osiadania.

Przytoczone dane dotyczą spadania cząstek w gazie, który pozostaje bez ruchu. Łatwo zrozumieć, iż dla cząstek o bardzo drobnych wymiarach, których szybkość opadania jest znikoma, wystarczy ruch gazu choćby z niezbyt znaczną szybkością, ażeby cząstki takie razem z gazem przenoszone być mogły na dość znaczną odległość. Im większa jest szybkość ruchu gazu (np. w przewodzie gazowym), im silniejsze obok ruchu „laminarnego" powstają prądy „wirowe", im mniejszy jest wymiar cząstek, — tem większa jest odległość, na którą cząstki te przeniosione być mogą. W taki sposób tłumaczyć sobie należy możność przechodzenia takich cząstek przez przewody a nawet przez płóczkę gazową. Na pierwszy rzut oka wydaje się niewiarogodnem, ażeby cząstki ciała stałego, mogły przejść razem z gazem „przez wodę", szczególniej w tym przypadku, kiedy ciało to jest w wodzie dobrze rozpuszczalne, jak to ma miejsce względem soli potasowych. Jeżeli jednak uprzytomnimy sobie, że gaz przechodzi przez wodę w płóczkach w postaci pęcherzy o względnie dość znacznych wymiarach, a czas zetknięcia gazu z wodą jest bardzo krótki, to pogodzimy się z tą myślą, iż bardziej subtelne cząstki ciała stałego, zawarte wewnątrz pęcherzy gazu, mogą uniknąć zetknięcia z wodą i przejdą przez płóczkę nierozpuszczone. Tendencję do osiadania cząstki takie przejawią w tych miejscach swej drogi, w których szybkość ruchu gazu bądź znacznie się zmniejszy bądź wogóle ulegnie raptownej zmianie, np. kierunku, przez co wywołane zostaje „*uderzenie*", zatrzymujące cząstki; w ten sposób tłumaczy się osiadanie cząstek

w kolanach przewodów gazowych, w t. zw. łapaczach, w pompie gazowej, w gniazdach wentyli gazowych i t. p.

W turbokompresorze do tych przyczyn dołącza się jeszcze (bardzo, niewątpliwie, energicznie działające) uderzenie w ścisłem tego słowa znaczeniu, uderzenie łopatek koła turbinowego, obdarzonych wielką szybkością (dla turbokompresora, o którym tu mowa, szybkość obwodowa dla średnicy koła równej np. 0,3 *m* wynosi ok. 140 *m* na sekundę!). Osiadaniu drobnych cząstek sprzyja też to wszystko, co powoduje łączenie się drobniejszych cząstek w większe; uderzenie łopatek turbiny sprzyja zapewne i temu procesowi.

Znaczna część składników badanego osadu (ok. 50%), tworząca „część w wodzie rozpuszczalną", należy do tych soli, z których składają się wspomniane wyżej zwykłe osady, wydzielające się z gazu saturacyjnego po płóczce. Część ta składa się prawie całkowicie z soli *potasu* i *sodu*, ze znaczną przewagą pierwszego; co do rodzaju anjonów, to przeważają, jak zwykle, jony Cl' i SO_4''. Nowością, charakterystyczną dla danego osadu, jest znaczna zawartość jonów kwasu tiosiarkowego (S_2O_3''). Powstanie ich i obecność w osadzie stoi w ścisłym związku z użyciem do wypalania wapniaka znacznego nadmiaru koksu i prowadzeniem pieca z niedostateczną ilością powietrza (z niedomiarem powietrza), przez co w piecu wapiennym panowała silnie redukcyjna atmosfera (ok. 20% CO w gazie). Sprawę powstawania tiosiarczanu omówimy nieco niżej razem ze sprawą obecności w osadzie *wolnej siarki* i *siarczków* niektórych metali. Powstanie części osadu, składającej się z soli potasowców, należy niewątpliwie przypisać działaniu wyżej wymienionych przyczyn: ulatnianiu się soli $K^{\cdot}$ i $Na^{\cdot}$ i zestalaniu się ich w gazie w postaci cząstek o bardzo wysokim stopniu rozproszenia.

Rozpatrując część osadu, nierozpuszczalną w wodzie, dochodzimy do wniosku, iż skład chemiczny tej części przeczy najprostszemu przypuszczeniu, jakieby tu uczynić można było: przypuszczeniu, że ta część osadu zawdzięcza swoje pochodzenie *mechanicznemu* porywaniu przez gaz, wychodzący z pieca, drobnego pyłu materjałów, ładowanych do pieca, i otrzymywanych z nich produktów. Gdyby tak bowiem było, wtedy ta część osadu składałaby się z węglanu lub tlenku wapnia, oraz z pyłu i popiołu koksowego. Taki skład mają często osady, utworzone w przewodach przed płóczką. W rzeczywistości zaś część osadu, nierozpuszczalna w wodzie, zawiera w 100 cz. zaledwie 7,5% CaO, czyli ok. 13,5% $CaCO_3$, ok. 42% SiO_2 i ok. 11,0% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ [1]) i t. d., ale obok nich znaczną ilość tak niezwykłego składnika jak ZnO (ok. 8,4%), siarki i inn. Fakt ten skłania ku myśli, iż składniki osadu, nierozpuszczalne w wodzie, powstały na tej samej drodze, co sole potasowe, t. j. przez utworzenie się w piecu lotnych związków tych składników, przejście ich do gazu w postaci pary, następne skroplenie się i zestalenie ich przy ochłodzeniu gazu, ewentualnie po przejściu przez pewne reakcje chemiczne, którym te lotne związki mogły ulec przez działanie na nie składników gazu w różnych temperaturach. Na tej przedewszystkiem drodze, w myśl koncepcji wyżej rozwiniętej, utworzyć się mogły tak subtelne cząstki, które dobrnęły aż do turbokompresora razem z solami potasowemi.

Jeżeli chodzi o składniki, rozpuszczalne w siarczku węgla, t. j. o *wolną siarkę* i *ciała bitumiczne*, to koncepcja taka jest napewno słuszna,

---

[1]) SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3 — mogłyby pochodzić z popiołu koksowego.

gdyż składniki te posiadają względnie niskie punkty wrzenia: siarka wre w $t = 444^0 - 445^0$, ciała zaś „bitumiczne" (których charakter nie został przez nas bliżej ustalony), jako związki organiczne, są też zapewne lotne poniżej $400^0 - 500^0$.

Co do pytania, z jakiego materjału i na jakiej drodze powstały te składniki w gazie, to wolno sądzić, iż ciała bitumiczne (w bardzo małej, oczywiście, ilości) powstały przez suchą destylację składników koksu [1]. Co dotyczy wolnej siarki, to źródłem jej jest głównie koks. W koksie siarka w ilości zwykle ok. 1,0%, zawarta jest częściowo w popiele, przeważnie jako siarczek żelaza (FeS_2), niekiedy jako $CaSO_4$, częściowo jako siarka, „organiczna". Ze wszystkich tych postaci siarki w piecu wapiennym, o ile prowadzimy go ze znacznym nadmiarem koksu i z niedomiarem powietrza, powstaje głównie siarkowodór (H_2S), podobnie, jak w generatorze, do którego piec, pracujący we wskazanych warunkach, jest właściwie bardzo zbliżony [2]. Siarkowodór w wyższych temperaturach jest nietrwały i rozkłada się według wzoru: $H_2S \rightleftarrows H_2 + S$. Reakcja ta jest odwracalna, tak iż dla każdej temperatury istnieje stan równowagi między siarkowodorem z jednej strony, a H_2 i S — z drugiej. Np. w $t = 1330^0$ około połowy H_2S jest już rozłożone na S i H_2, w temperaturze zaś ok. 400^0 — nieznaczna tylko część. W pasie wypalania znaczna część H_2S jest rozłożona, u wylotu pieca mamy współistnienie H_2S i S, ze znaczną przewagą pierwszego [3]. Oczywiście opisane tu reakcje doprowadziły do wskazanego wyniku tylko dlatego, że w piecu panowała silnie redukująca atmosfera. W przeciwnym razie, przy nadmiarze tlenu, S i H_2S uległyby spaleniu na SO_2 i H_2O.

Silnie redukującą atmosferą, panującą w piecu, tłumaczy się też powstanie *tiosiarczanów*. Tworzą się one z siarczanów (K_2SO_4, $CaSO_4$) przez częściowe odtlenienie. Nie wchodząc bliżej w mechanizm tej reakcji, który w warunkach atmosfery piecowej mógł być rozmaity, uważamy za wysoce prawdopodobne powstanie tiosiarczanu przez następujące reakcje:

$$K_2SO + 4\,C = K_2S + 4\,CO \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$K_2\,SO_4 + K_2\,S + CO_2 = K_2\,S_2\,O_3 + K_2\,CO_3 \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Możność zastosowania koncepcji o tworzeniu się lotnych związków do wytłumaczenia obecności w osadzie soli potasowców i wolnej siarki zachęca do rozszerzenia jej na pozostałe składniki, t. j. do wytłumaczenia obecności w osadzie: ZnO, As_2S_3, SiO_5, soli P_2O_5 i inn.

Przy próbach poszukiwania lotnych związków, które się w piecu utworzyć mogły, uwzględniamy następujące okoliczności; 1) atmosfera pieca była silnie redukująca, skąd możność zachodzenia reakcyj odtlenienia bądź to przez bezpośrednie zetknięcie z rozżarzonym C (koksem), bądź to przez działanie CO w wysokiej temperaturze; częściowo odtlenianie mogło także zachodzić przy udziale H_2 [4]), ewentualnie H_2S, tak-

[1]) Wbrew rozpowszechnionemu mniemaniu, zwykły koks nie jest, w swej części organicznej, czystym C (węglem), zawiera bowiem zawsze pewną ilość (2—3%) H, O, N i S organicznej, czyli związków organicznych.

[2]) Z siarczków powstaje siarkowodór przez działanie na nie pary wodnej w wyższej temperaturze np. według wzoru: $Me''S + H_2O \rightleftarrows Me''O + H_2S$; $CaSO_4$ ulega poprzednio odtlenieniu przez C lub CO, przyczem tworzy się CaS, reagujący dalej z parą wodną, przy udziale CO_2: $CaS + H_2O + CO_2 = Ca\,CO_3 + H_2S$.

[3]) Gaz saturacyjny zawierał rzeczywiście znaczną ilość H_2S.

[4]) H_2 mógł powstać z rozkładu $H_2S (H_2S \rightleftarrows H_2 + S)$, a także przez działanie pary wodnej na rozżarzony C w myśl znanej reakcji: $H_2O + C = CO + H_2$.

że S i siarczków; 2) najwyższa temperatura, jaka panowała w piecu, mogła wynosić 1300° — 1350° w gazie, na żarzącej się zaś powierzchni koksu, miejscowo, mogła dochodzić do 1400° — 1450°; o nadmiernie wysokiej temperaturze w piecu świadczy fakt otrzymywania z pieca, w okresie tworzenia się osadów w turbokompresorze, znacznej ilości wapna silnie przepalonego; 3) w tworzeniu się lotnych związków mogły brać udział obecne w atmosferze pieca: S i H_2S, KCl i $NaCl$, CO_2 H_2O i inne.

W takich warunkach, biorąc rzecz ogólnie, można wyobrazić sobie powstawanie następujących związków:

1) *wolnych pierwiastków*, które mogą powstać przez odtlenienie tlenków, węglem lub CO w wysokiej temperaturze, np.

$$ZnO + C \rightarrow Zn + CO;$$
$$P_2O_5 + 5\,C \rightarrow 2\,P + 5\,CO;$$
$$As_2O_3 + 3\,C \rightarrow 2\,As + 3\,CO;$$
$$PbO + C \rightarrow Pb + CO,$$

Niektóre tlenki, które z wielką trudnością odtleniać się dają węglem nawet w najwyższych temperaturach, odtleniają się o wiele łatwiej przez działanie innych odpowiednich metali, np.

$$SiO_2 + 2\,Mg \rightarrow Si + 2\,MgO,$$
$$\text{lub}\ SiO_2 + 2\,Zn \rightarrow Si + 2\,ZnO.$$

W tablicy II podajemy wskazówki, dotyczące lotności pierwiastków, które nas tu interesują:

TABLICA II.

S	p. wrz. 444°.
Si	lotny w piecu elektrycznym.
Pb	p. wrz. 1450° — 1600° (?)
As	sublimuje w 449° — 450°.
Sn	p. wrz. b. wysoki.
Sb	p. wrz. 1300°.
Zn	p. wrz. ok. 920° — 930°.
Fe	lotny w b. wys. temp.
Al	lotny ok. 1800°.
Ca	?
Mg	lotny ok. 1100°.
P	p. wrz. 290°.

2) *Powstawanie tlenków odpowiednich pierwiastków*. Niektóre z nich obecne są już w pierwotnych materjałach (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) lub łatwo powstają w wysokiej temperaturze np. przez rozkład węglanów (CaO, MgO). Inne tlenki mogą powstać z innych związków przez odpowiednie reakcje, np. przez działanie pary wodnej na siarczki:

$$FeS + H_2O \rightleftarrows FeO + H_2S.$$

ewentualnie przez działanie pary wodnej na pierwiastek (metal), np.

$$Zn + H_2O \rightleftarrows ZnO + H_2.$$

Tlenki pierwiastków, o które nam tu chodzi, są naogół trudne lotne, za wyjątkiem, oczywiście, tlenków siarki. Do łatwo lotnych należą:

As_2O_3	łatwo sublimuje w wyższ. temperat.
Sb_2O_3	sublimuje w temperat. powyżej czerwonego żaru
P_2O_5	sublimuje ok. 250°
P_2O_3	p. wrz. 173°.

3) *Powstawanie siarczków odpowiednich pierwiastków*. Niektóre z nich obecne są prawdopodobnie już w pierwotnych materjałach, np. FeS_2, ZnS, PbS, As_2S_3, Sb_2S_3 w koksie. Inne powstać mogą w piecu wapiennym przez działanie H_2S lub S w wysokiej temperaturze na same pierwiastki lub ich tlenki, np.

$$Si + 2S \rightarrow SiS_2 \ \text{(w wysok. temperaturze)}.$$
$$2\,P + 5\,S \rightarrow P_2S_5.$$

Wiele z pomiędzy siarczków należy do związków łatwo lotnych, np.

SiS_2	sublimuje w wyższej temperaturze.
PbS	wyraźnie sublimuje powyżej 600°.
As_2S_3	p. wrz. ok. 700°.
SnS	sublimuje w czerwonym żarze.
Sb_2S_3	sublimuje w wysokiej temperaturze.
P_4S_3	p. wrz. 530°.

4) *Powstawanie chlorków odpowiednich pierwiastków.* W wapniaku lub koksie należy przypuszczać obecność nieco większej niż zwykle ilości $NaCl$ i KCl. Niektóre inne chlorki mogły powstać w wysokiej temperaturze na drodze podwójnej wymiany z odpowiednich tlenków i chlorków potasowców wobec CO_2, np.

$$ZnO + 2\,NaCl + CO_2 \rightleftarrows ZnCl_2 + Na_2CO_3$$
$$FeO + 2\,NaCl + CO_2 \rightleftarrows FeCl_2 + Na_2CO_3$$
$$Al_2O_3 + 6\,NaCl + 3\,CO_2 \rightleftarrows 2\,AlCl_3 + 3\,Na_2CO_3.$$

Reakcje te zostają ułatwione, jeżeli tworzący się chlorek jest bardziej lotny, niż inne związki, biorące udział w reakcji; taki przypadek mamy dla wypisanych reakcyj. Podobne reakcje zachodzić mogą między $NaCl$ i siarczkami, np.

$$ZnS + 2\,NaCl \rightleftarrows ZnCl_2 + Na_2S.$$

Nie uważamy za wykluczone takiej reakcji dla SiS_2, np.

$$SiS_2 + 4\,NaCl \longrightarrow SiCl_4 + 2\,Na_2S.$$

Chlorki należą do związków łatwo lotnych, jak to wskazuje tablica III.

TABLICA III.

$Si\,Cl_4$	p. wrz. 57°
$Si\,HCl_3$	„ 33°
$Pb\,Cl_2$	„ 956°
$As\,Cl_3$	„ 130°
$Sn\,Cl_2$	„ 606°
$Sb\,Cl_3$	„ 223°
$Zn\,Cl_2$	„ 732°
$Fe\,Cl_3$	„ 280°—285°.
$Fe\,Cl_2$	sublimuje powyż. czerwon. żaru.
$Al\,Cl_3$	sublimuje w 183°
$Ca\,Cl_2$	?
$Mg\,Cl_2$	lotny w wysokiej temperaturze.
$P\,Cl_3$	76°.

Niektóre z pierwiastków, które nas tu interesują, dają względnie trwałe *połączenia z wodorem;* do takich należą np. $Si\,H_4$, $As\,H_3$, $Sb\,H_3$, PH_3. Są to związki w zwykłej temperaturze gazowe lub też ciecze o niskim punkcie wrzenia. Powstanie ich w piecu wapiennym wobec silnie redukującej atmosfery i obecności wodoru nie jest wykluczone. W wyższej temperaturze związki te rozkładają się, np.

$$2\,As\,H_3 \longrightarrow 2\,As + 3\,H_2.$$

Trudno jest orzec coś stanowczego o tem, w postaci jakiego mianowicie lotnego związku przechodzi do sfery gazowej każdy poszczególny z interesujących nas tu pierwiastków. Zbyt wielorakie mogą tu zachodzić reakcje, przytem reakcje przeważnie odwracalne, prowadzące do stanów równowagi, zależnej od temperatury i stężenia składników. Przez to w rozmaitych pasach pieca przeważać może jeden lub drugi kierunek reakcji i powstawać może ten lub inny związek danego pierwiastka.

Lotne związki, przechodzące do sfery gazowej, mogą w niej na dalszej drodze gazu ulegać przemianom chemicznym, tak iż dany pierwiastek w osadzie znajdować się może w postaci innego związku, niż powstający pierwotnie związek lotny. Np. krzem (Si) zawarty jest w osadzie w postaci krzemionki (SiO_2), związku, który nawet w najwyższej temperaturze, jaka mogła panować w piecu, jest, praktycznie biorąc, nielotny. Musimy

więc przyjąć dla *Si* uprzednie powstawanie innego, lotnego związku. Powstawanie takiego związku wyobrażamy sobie na drodze następującej. SiO_2, która samym węglem nie jest redukowana w temperaturze pieca, ulega redukcji do *Si* przez jednocześnie powstające metaliczne *Fe*, lub przez metaliczny cynk. Wolny krzem reaguje w wysokiej temperaturze z siarką, dając lotny siarczek krzemu (SiS_2).

Ten w wyższym pasie pieca, gdzie mamy niższą temperaturę i znaczną zawartość wilgoci, ulega rozkładowi przez wodę, według wzoru:

$$SiS_2 + 2\ H_2O \longrightarrow SiO_2 + 2\ H_2S.$$

W ten sposób SiO_2, zawarta w wapniaku i koksie, poprzez pośrednie stadja *Si* i SiS_2, przechodzi do osadu znów w postaci SiO_2.

Pozostaje odpowiedzieć na pytanie: skąd się wzięły, z jakiego materjału powstały różne składniki osadu z turbokompresora. Trzymając się porządku składników, podanego w Tablicy I, uważamy, iż:

siarka pochodzi z koksu,
ciała bitumiczne — również,
jony $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, Cl' — bądź z wapniaka, bądź z koksu,
jony SO_4'', S_2O_3'', $NH_4^{\cdot}$ z koksu,
SiO_2 — z popiołu koksowego (lub z wapniaka),
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$ — z popiołu koksowego (lub z wapniaka),
CaO, MgO — z wapniaka (lub popiołu koksowego),
P_2O_5 — z wapniaka lub koksu,
$PbSO_4$, As_2S_3, SnS, Sb_2S_3, ZnO — z popiołu koksowego.

Obecność w popiele koksowym ZnO (czy innego połączenia *Zn*) nie wyda nam się zbyt dziwną, jeżeli uprzytomnimy sobie, że nasze pokłady węglowe położone są na terenie, który zawiera w swoich głębiach także bardzo obfite złoża rud cynkowych. Obecność *Pb*, *As*, *Sn* i *Sb*—odpowiada obecności związków tych metali w naszych rudach cynkowych.

Ustosunkowanie ilości poszczególnych składników w osadzie jest zupełnie inne, niż w popiele koksowym, w którym *Zn*, a tem bardziej *Pb*, *As*, *Sn*, *Sb*, zawarte są w znikomych ilościach. Składniki osadu ułożyły się „selekcyjnie", zgodnie z lotnością odpowiedniego związku danego pierwiastka. Podobnie jak związki $K^{\cdot}$ i $Na^{\cdot}$, które w pierwotnych materjałach zawarte są zapewne w ilości zaledwie kilku setnych procenta, z powodu swej względnie wysokiej lotności w temperaturze pieca ,w osadzie wynoszą ok. 20%, — ze składników popiołu koksowego w dużych ilościach nagromadził się w osadzie *Zn* (łatwo lotny w postaci metal. *Zn*, $ZnCl_2$), *As* (lotny w postaci różnych związków) i inne.

„Selekcyjność" zaznaczyła się także w stosunku $K^{\cdot}$ do $Na^{\cdot}$, a nawet w stosunku *Mg* (łatwiej lotnego w postaci $MgCl_2$) do *Ca* (trudno lotnego), odwrotnym aniżeli w wapniaku lub koksie; także w stosunku *Al* do *Fe*.

Podkreślić tu trzeba, iż podczas kiedy obecność w pyle gazu saturacyjnego chlorków i siarczanów potasu i sodu uznać należy za zjawisko normalnie w piecu wapiennym zachodzące (spotęgowane w danym przypadku przez zbyt wysoką temperaturę w piecu), to obecność siarki, cynku, ołowiu, arsenu, kwasu fosforowego, znacznych ilości krzemionki i inn. uważać należy za *zupełnie wyjątkową*, spowodowaną przez prowadzenie pieca z wyjątkowo znacznym niedomiarem powietrza.

3) Sposoby zmniejszenia ilości pyłu w gazie saturacyjnym.

Obecność nieco większej ilości pyłu w gazie saturacyjnym, trafiającym do pompy gazowej i dalej do kotłów saturacyjnych, z różnych względów uznana być musi za bardzo niepożądaną: powodować ona może zanieczyszczanie pompy (tłokowej czy obrotowej), zapychanie przewodów i zaworów przy pompie i kotłach, zanieczyszczanie samego soku. Rozpatrzmy główne sposoby uchronienia się od tego niepożądanego zjawiska.

Rzeczą najważniejszą będzie tu oczywiście jak najdalej posunięte zmniejszenie ilości pyłu w gazie już przy wyjściu z pieca, czyli wytwarzanie jak najmniejszej ilości pyłu w samym piecu. Odróżniać tu należy dwa rodzaje pyłu. Pierwszy — to pył czysto „*mechaniczny*", powstający z użytych materjałów (wapniaka, koksu) i wytworzonych produktów (wapna, popiołu z koksu) przez działanie przyczyn czysto mechanicznych — rozdrabnianie, rozbijanie, ścieranie i t. p., przy załadowaniu materjałów i przechodzeniu ich przez piec (raptowne schodzenie przy wyładowaniu pieca). Najdrobniejsze cząstki materjału uniesione zostają przez prąd gazu, z którym razem przejść mogą do przewodów. Ten rodzaj pyłu uznać należy za mało szkodliwy: cząstki jego są zawsze jeszcze dostatecznie grube, ażeby osiąść w samym piecu, bądź w przewodach przed płóczką, w każdym zaś razie zatrzymane zostaną z łatwością przez normalnie działającą płóczkę. Użycie twardszych materjałów (wapniaka, koksu), niewprowadzanie do pieca zbyt drobnego materjału, spadanie materjału z mniejszej wysokości (częstsze upusty) i t. p. zmniejszają ilość tego pyłu. O wiele przykrzejszym, bo trudniejszym do usunięcia, jest drugi rodzaj pyłu, ten, który powstaje przez działanie przyczyn *fizycznych* i *chemicznych*, a zawarty jest w gazie w postaci cząstek o bardzo wysokim stopniu rozproszenia, do koloidalnego włącznie. W rozdziale drugim mówiliśmy o tem, w jaki sposób powstają w gazie cząstki o tak wysokim stopniu rozproszenia: te lub inne ciała, obecne w materjałach lub powstające z nich przez te lub inne reakcje chemiczne, przechodzą do gazu przez działanie wysokiej temperatury w postaci pary, a przy ochłodzeniu gazu wydzielają się w postaci cząstek stałych o wysokim stopniu rozproszenia. Chcąc zmniejszyć w gazie ilość tego drugiego rodzaju pyłu, należy unikać warunków, w których zajść mogą zjawiska, dopiero co wskazane. Doradzać tu więc trzeba:

1) unikanie *zbytnio wysokiej temperatury* w pasie wypalania, a więc przedewszystkiem unikanie zbytniego nadmiaru koksu oraz towarzyszącego mu zwykle zbytniego rozciągania pasa palenia się koksu,

2) na zasadzie opisanego w pracy niniejszej badania, unikanie *niedomiaru powietrza*, dającego redukcyjną (odtleniającą) atmosferę w piecu, sprzyjającą przejściu do pyłu niektórych związków, jak siarka, krzemionka i inne, które normalnie do pyłu nie przechodzą.

Tworzeniu cząstek o wyższym stopniu rozproszenia sprzyja *raptowność ochłodzenia* gazu. Takie raptowne ochłodzenie gazu w piecu zachodzi każdorazowo przy ładowaniu do pieca świeżego zimnego materjału. Dla zmniejszenia ilości powstającego z tej przyczyny pyłu należy doradzać częstsze ładowanie mniejszych porcyj materjałów.

Unoszeniu większych ilości pyłu z pieca sprzyja też większa *szybkość gazu*. Należy więc doradzać unikanie zbytniego nadmiaru powietrza i pozostawianie w piecu pewnej przestrzeni (o wysokości 0,5 — 1,0 *m*), niezajętej przez ładowane materjały.

Pewien wpływ na ilość powstającego pyłu o wysokim stopniu rozproszenia może też mieć *skład chemiczny* użytych materjałów, wapniaka i koksu. Więkksza zawartość alkaljów ($K^{\cdot}$ i $Na^{\cdot}$) oraz Cl' i SO_4'' sprzyja tworzeniu się koloidalnego pyłu.

Pył, wychodzący z pieca razem z gazem, winien być usunięty przed wejściem gazu do pompy. Oczyszczenie gazu od pyłu zachodzi głównie w *płóczce gazowej*, której przeznaczeniem, obok najważniejszego — ochłodzenia gazu, jest także zatrzymanie pyłu. Płóczka winna posiadać należyte, dostosowane do ilości gazu, wymiary (średnica, wysokość, liczba półek) i konstrukcję. Ta ostatnia winna dążyć do należytego rozdrobnienia gazu na znaczną liczbę drobnych pęcherzyków i dokładnego zetknięcia ich z wodą. Między wlotem gazu do płóczki a półką dolną, między poszczególnemi półkami oraz między półką górną a wylotem gazu należy pozostawić dostateczną odległość. Płóczka winna otrzymywać dostateczną ilość wody. Za płóczką dobrze jest umieścić „*łapacz*" czyli oddzielacz porwanych kropel wody; razem z tą wodą osiądzie zawsze pewna ilość pyłu, który przeskoczył przez płóczkę.

Przewody gazowe winny posiadać dostateczną średnicę, aby *szybkość gazu* nie przekraczała pewnej normy, np. 10 — 15 *m/sec.* Przy małej szybkości gazu pewna ilość pyłu (przynajmniej grubszego) ,może osiąść w przewodach; te ostatnie winny być zaopatrzone we włazy do czyszczenia od pyłu. Dotyczy to głównie przewodów przed płóczką.

Unikać należy zbyt wysokiej *temperatury gazu* przed płóczką (np. temperatury powyżej 400° — 500°), która przez raptowne ochłodzenie gazu w płóczce może sprzyjać wytwarzaniu najsubtelniejszego pyłu.

W innych gałęziach przemysłu chemicznego do t. zw. „odpylania" gazów stosowane są różnego rodzaju „odpylacze", zarówno suche jak mokre. Uważamy jednak, że przy prawidłowej robocie zwykłe nasze urządzenia wystarczają, ażeby dać gaz, praktycznie rzecz biorąc, dostatecznie odpylony. Idealem „odpylacza" przy współczesnym stanie techniki jest urządzenie oparte na elektroforezie, t. j. na nadaniu cząstkom pyłu ładunku elektrycznego i przyciąganiu ich przez powierzchnię, posiadającą odwrotny ładunek. Odpylacze, pracujące na tej zasadzie, weszły już do wielu gałęzi przemysłu chemicznego, pod nazwą odpylaczy Cotrell'a. Posiadają one tę wielką zaletę, iż zatrzymują nawet cząstki o bardzo wysokim stopniu rozproszenia.

Wobec tego, iż pewne, choćby nieznaczne ilości pyłu zawsze trafiać mogą do pompy gazowej, gdzie ulegają zatrzymaniu, doradzać należy stałe lub perjodyczne przemywanie pomp niewielką ilością wody, do której dobrze jest dodać trochę mydła. Ilość doprowadzanej wody musi być oczywiście mała i woda dodawana być musi powoli; w przeciwnym razie zajść może uszkodzenie pompy, dotyczy to szczególniej turbokompresorów o wielkiej liczbie obrotów.

Dla usunięcia niektórych składników osadów, nierozpuszcz. w wodzie, np. ciał bitumicznych (smoły), siarki i inn., może okazać się pożytecznem przemywanie pompy małą ilością nafty lub jej emulsji z wodą mydlaną. W razie obecności w gazie bardzo subtelnego (koloidalnego) pyłu, którego nie uda się usunąć żadnym ze wskazanych sposobów, radzimy wypróbowanie (niestosowanego dotychczas, o ile nam wiadomo) wpuszczania wąziutkim strumieniem niewielkiej ilości pary (nasyconej) do przewodu gazowego, najlepiej przed łapaczem: para, trafiając do zimnego gazu winna się skraplać, według znanego prawa fizycznego, przedewszystkiem na po-

wierzchni cząstek pyłu, zwiększając przez to ich średnicę i ułatwiając w ten sposób zatrzymanie ich, np. w łapaczu.

STRESZCZENIE.

Podany jest (w Tabl. I) wynik szczegółowej analizy osadu, zatrzymującego się w turbokompresorze gazu saturacyjnego; próba osadu pobrana była w czasie nienormalnego biegu pieca wapiennego, który szedł ze znacznym nadmiarem koksu i z niedomiarem powietrza. W osadzie tym wykryto, obok znacznej ilości (ok. 50%) chlorków i siarczanów potasu i sodu, których obecność w osadach z gazu saturacyjnego znana była już oddawna, także obecność takich niezwykłych składników, jak: siarka, tiosiarczany, tlenek cynku, siarczek arsenu, siarczan ołowiu i inne. Obecność w osadach z gazu saturacyjnego soli potasowców znajduje wytłumaczenie we względnej lotności tych soli w temperaturze pieca, przejściu ich do gazu w postaci pary i następnem zestaleniu się w temperaturze niższej z utworzeniem pyłu (dymu) o bardzo wysokim stopniu rozproszenia. Pyły takie przechodzą przez przewody gazowe, a nawet przez płóczkę.

Według przypuszczenia autorów i inne składniki osadu w podobny sposób przejść mogły do gazu i osadu. Obecność siarki i tiosiarczanów tłumaczy się redukcyjną atmosferą pieca. Związki cynku, arsenu i ołowiu pochodzą z popiołu koksowego. W końcu pracy autorowie omawiają główne sposoby zmniejszenia ilości pyłu w gazie saturacyjnym.

Professeur K. SMOLEŃSKI et Ingénieur W. REICHER.

Un dépôt intéressant dans un turbocompresseur à gaz carbonique.

Résumé.

Dans la Table I-re on donne les résultats d'une analyse détaillée d'un dépôt, formé dans un turbocompresseur à gaz carbonique; l'échantillon du dépôt était prélevé pendant le travail irrégulier du four à chaux, marchant avec un excès considérable de coke et insuffisance d'air. A côté d'une quantité considérable (50%) de chlorures et de sulfates de potassium et de sodium, dont la présence dans les dépôts du gaz carbonique est connue depuis longtemps, on trouva des ingrédients si rares, comme le soufre, les hyposulfites, l'oxyde de zinc, le sulfide d'arsenic, le sulfate de plomb. La présence des sels de potassium et de sodium dans les dépôts du gaz carbonique peut être expliquée par la volatilité de ces sels à la température du four à chaux: ces sels passent dans le gaz en état de vapeurs et se solidifient à des températures inférieures en formant une poussière (fumée) très dispersée. Ces poussières traversent la tuyauterie à gaz et même le laveur.

Les auteurs supposent que le reste des ingrédients du dépôt analysé devaient passer de la même manière avec le gaz au dépôt. La présence du soufre et des hyposulfites s'explique par l'atmosphère réductrice du four à chaux. Les composés du zinc, de l'arsenic et du plomb proviennent des cendres du coke.

Les auteurs examinent les principaux procédés, servant à la réduction de la quantité de poussière dans le gaz carbonique.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Wrzesień 1929 r.

XVII

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Węgle aktywowane.*)

Jedną z najpoważniejszych zdobyczy przemysłu cukrowniczego w okresie powojennym jest zastosowanie węgli aktywowanych do cedzenia soków i ulepów w cukrowniach i rafinerjach. Cedzenie przez węgiel aktywowany: a) znakomicie zatrzymuje nawet najsubtelniejsze męty, b) odbarwia roztwór i c) pochłania wogóle koloidy, powierzchniowo czynne. Sprawa zastosowania węgli tych w cukrownictwie była w ostatnich 10 latach przedmiotem licznych prac badawczych. Czytelnik polski znajdzie w „Gazecie Cukrowniczej" znaczną liczbę prac oryginalnych i referatów z czasopism obcych, poświęconych węglom aktywowanym [1]). W językach obcych ukazało się w ostatnich latach kilka monografij, poświęconych specjalnie omawianej sprawie [2]). Nie jest celem niniejszego „skrótu" wprowadzanie czytelnika w nowszą literaturę przedmiotu. Zastąpi nas w tej sprawie p. inż. J. Zaleski, który jeszcze w bieżącym sezonie wygłosi obszerniejszy odczyt p. t. „O węglach aktywowanych i ich zastosowaniu w cukrownictwie".

Ocena porównawcza kilku gatunków węgli aktywowanych. Jeszcze przed dwoma laty rozpoczęliśmy, wspólnie z p. W. Reicherem i p. H. Teraszkiewiczówną, zakrojone na szerszą skalę badanie, mające na celu opracowanie metod do oceny wartości węgli aktywowanych i porównanie między sobą głównych gatunków węgli aktywowanych. Praca ta została przerwana przed jej ukończeniem. W najbliższej przyszłości podejmiemy ją na nowo, poddając badaniu te gatunki węgli aktywowanych, które stosowane są obecnie w cukrownictwie polskiem. Trzeba dodać, że w ostatnich latach marki węgli i ich jakość ulegały ciągłej zmianie, w znacznej mierze wskutek walki jaka się toczyła między firmami,

---

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 309.

1) Zwracamy uwagę czytelników na artykuł p. inż. A. Brodowskiego, „O noritowaniu soku rzadkiego", Gaz. Cukr., t. **64**, 1929 r. str. 421.

2) Dużo materjału zawiera monografja prof. I. Kucharenki: „Aktiwnyje ugli i ich primienienje w sacharnom proizwodstwie", Kijów, 1927 r.

produkującemi dwa główne gatunki węgla: norit i karborafinę. Dziś dzięki fuzji, jaka nastąpiła między temi firmami, walka ustała i marki węgli ustaliły się, zapewne, na czas dłuższy.

Wyniki badań naszych, które zaraz podamy, dotyczą węgli z 1927 i 1928 r. Zbadaliśmy następujące węgle:

1-*a*) „Carboraffin" firmy „Verein für chemische und metallurgische Produktion", Karlsbad-Hruschau;
1-*b*) „Carboraffin", 1926 r., nadesłany nam przez cukrownię „Gniezno";
2-*a*) „Norit Supra", od „Allgemeine Norit-Gesellschaft", Amsterdam;
2-*b*) „Norit Supra, od „Chemische Werke Carbon", Wien I;
3) „Norit Standard" od Allgemeine Norit Gesellschaft", Amsterdam;
4) „Polycarbon", od „Chemische Fabrik", Juteborg;
5) „Węgiel kostny", nadesłany nam przez rafinerję „Dobrzelin".

W tablicy I podajemy dane o zawartości wilgoci i popiołu oraz o pozornych ciężarach właściwych węgli (waga 1 *l* węgla w *kg*).

TABLICA I.

Zawartość wilgoci, popiołu oraz pozorne ciężary właściwe węgli.

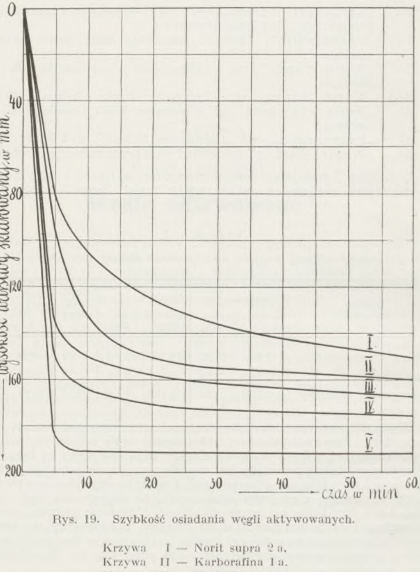
Rodzaj oznaczenia	Karborafina		Norit-Supra		Norit-Standard	Poly-carbon	Węgiel kostny
	1 a	1 b	2 a	2 b	3	4	5
Wilgoć	11,7%	15,35	13,32	13,36	5,83	13,74	—
Popiół	2,96%	2,89	0,60	2,13	1,70	2,07	—
Pozorny ciężar właściwy	0,205	0,31	0,185	0,185	0,23	0,31	0,87

Węgle aktywowane, dostatecznie suche, chciwie pochłaniają wilgoć z powietrza. Przy nabywaniu i stosowaniu węgli należałoby oznaczać w nich zawartość wilgoci. Pozorne ciężary właściwe węgli są tem niższe, im bardziej subtelnie porowaty jest węgiel, wysoka zaś porowatość świadczy o wysokiej zdolności adsorpcyjnej. Pod tym względem możnaby się spodziewać, sądząc z ciężarów właściwych, że najlepszemi będą: karborafina 1*a* i Norit Supra; gorszym—Norit Standard, jeszcze gorszemi: karborafina 1*b* i polycarbon. Dalsze badania potwierdziły do pewnego stopnia te przypuszczenia. Węgiel kostny był badany w postaci subtelnego proszku, przechodzącego prawie całkowicie przez sito Nr. 70 (70 nitek na 1 *cm*), podobnie jak i węgle aktywowane.

Subtelność budowy i rozdrobnienia węgli oznaczyliśmy przez wymierzenie szybkości osiadania węgli w stężeniu: 1 *gr* w 40 cm^3, stosując jako ciecz rozpraszającą: a) wodę, b) 20%-wy alkohol wodny.

Mierzono wysokość górnej sklarowanej warstwy w *mm* po upływie: 5, 10, 15, 20 i t. d., aż do 120 minut. Osiągnięte wyniki przedstawiono w postaci wykresów: czas ⟶ wysokość sklarowanej warstwy (Rys. 19). Krzy-

we osiadania wszystkich węgli mają zupełnie prawidłowy kształt i identyczny charakter: osiadanie zachodzi początkowo szybko, potem coraz wolniej. Im subtelniejszą porowatość i większy stopień rozdrobnienia posiada węgiel, tem wolniej winien osiadać.



Rys. 19. Szybkość osiadania węgli aktywowanych.

Krzywa I — Norit supra 2 a.
Krzywa II — Karborafina 1 a.
Krzywa III — Norit Standart.
Krzywa IV — Polycarbon.
Krzywa V — Węgiel kostny.

W tablicy II podajemy wysokość sklarowanej warstwy: po 20, 40 i 60 minutach. Węgle podane są w porządku zwiększającej się szybkości osiadania.

TABLICA II.

Szybkość osiadania zawiesiny węgla w wodzie.

Wysokość sklarowanej warstwy w *mm*	Norit-Supra		Karbo-rafina	Norit-Stan-dard	Karbo-rafina	Poly-carbon	Węgiel kostny
	2 a	2 b	1 a	3	1 b	4	5
Po 20 min.	125,0	125,5	150,5	158,5	170,0	170,0	191,3
Po 40 min.	142,0	139,0	157,0	163,5	173,5	173,2	191,5
Po 60 min.	149,0	147,0	160,0	166,8	174,5	175,2	191,6
Pozorny ciężar właściwy	0,185	0,185	0,205	0,23	0,31	0,31	0,87

Z danych tablicy II widać, że szybkość osiadania jest tem mniejsza, im niższy jest pozorny ciężar właściwy węgla. Węgiel kostny osiadł prawie całkowicie już po 5 minutach.

W 20%-wym alkoholu szybkość osiadania była dla wszystkich węgli nieco mniejsza, niż w wodzie; porządek węgli i charakter krzywych pozostały te same.

Tablica III podaje efekt odbarwiania tego samego roztworu różnemi gatunkami węgla, użytemi w różnej ilości; od 0,05 *gr* do 3,2 *gr* na 100 *cm*³ roztworu. Roztwór do odbarwiania był roztworem mączki żółtej, nastawionym na 50° *Bx*. W celu „odmęcenia" roztwór ten był ogrzewany przez 20 minut z 2 *gr* oczyszczonego węgla drzewnego i odcedzony. Posiadał on zabarwienie 9,5° St i $pH = 8{,}2$. Odbarwianie węglami aktywowanemi wykonywano w temperaturze 80° w przeciągu godziny.

Tablica III podaje otrzymane wyniki, przyczem węgle uszeregowane są w porządku spadającej siły odbarwiającej.

Na zasadzie tych wyników wykreślono dla każdego z węgli wykres: ilość dodanego węgla ⟶ efekt odbarwienia. Otrzymano szereg charakterystycznych krzywych o tym samym ogólnym typie: efekt odbarwiania

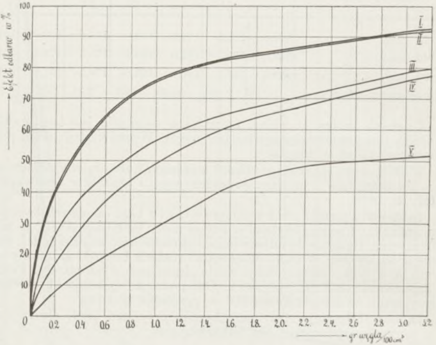
TABLICA III.

Efekty odbarwiania roztworu mączki żółtej różnemi węglami.

Ilość użytego węgla *gr*/100 *cm*³	Karbo-rafina	Norit-Supra		Karbo-rafina	Norit-Standard	Poly-carbon	Węgiel kostny
	1a	2a	2b	1b	3	4	5
0,05	18,2%	16,1	17,0	14,6	11,3	7,4	5,2
0,10	23,1	22,4	23,0	18,7	17,5	12,5	6,2
0,20	38,7	38,5	36,2	33,3	21,6	16,6	6,2
0,40	55,9	55,2	53,3	50,0	38,1	26,8	14,1
0,80	70,4	70,3	65,8	63,5	52,5	45,3	25,0
1,60	83,9	83,8	80,3	80,9	67,0	61,6	41,7
3,20	92,5	92,5	89,5	91,4	81,4	78,5	52,1

UWAGA. Przy zastosowaniu większej ilości węgla, np. powyżej 0,8 *gr*, odbarwione roztwory miały odcień zielonkawy.

wzrasta początkowo bardzo szybko ze wzrostem ilości węgla, potem— coraz wolniej (Rys. 20).



Rys. 20. Wartość odbarwiająca węgli aktywowanych.

Krzywa I — Karborafina 1 a.
Krzywa II Norit Supra 2 a.
Kozywa III — Norit Standart.
Krzywa IV — Polycarbon.
Krzywa V — Węgiel kostny.

Z danych tablicy III i z wykresów dochodzimy do wniosku, że wartość odbarwiająca badanych węgli jest następująca:

najwyższy efekt dają na równi: Karborafina 1*a* i Norit Supra 2*a*,
bardzo mało im ustępuje: Norit Supra 2*b*,
któremu niewiele ustępuje: Karborafina 1*b*;
znacznie słabszy efekt daje: Norit-Standard,
jeszcze gorszy: Polycarbon.
ostatnie miejsce zajmuje: Węgiel kostny.

Chcąc ściślej oznaczyć względną wartość odbarwiającą każdego z węgli, należy z wykresu oznaczyć ilości każdego z węgli, dające ten

sam efekt odbarwienia, np. 40%: wartość (siła odbarwiająca) jest odwrotnie proporcjonalna do znalezionych ilości każdego z węgli.

W ten sposób znaleźliśmy wartość odbarwiającą.

dla Węgla kostnego (przyjęto)	=	1,0
Polycarbonu	=	2,3
Noritu Standard	=	3,57
Karborafiny 1 b	=	ok. 6,5
Noritu Supra 2 b	=	ok. 6,9
Karborafiny 1 a i Noritu Supra 2 a	=	ok. 7,1

Zaznaczamy, że efekt odbarwiania, jaki daje dany gatunek węgla, użyty w pewnej ilości, jest wielkością zmienną, która zależy: od stopnia pierwotnego zabarwienia i rodzaju roztworu (soki, klarówki, ulepy rafinadowe), od stężenia roztworu, od temperatury roztworu i czasu zetknięcia się z węglem, od *pH* roztworu i t. d.

W tablicy IV zestawiamy dane o ciężarze właściwym (pozornym), o szybkości osiadania i o względnej wartości odbarwiającej:

TABLICA IV.

Porównanie węgli aktywowanych.

Rodzaj węgla	Wartość odbarwiająca	Wysokość osiadania po 40 min.	Pozorny ciężar właściwy
Karborafina 1 a	7,1	157 *mm*	0,205
Norit-Supra 2 a	7,1	142	0,185
Norit-Supra 2 b	6,9	139	0,185
Karborafina 1 b	6,5	173,5	0,31
Norit-Standard	3,6	163,5	0,23
Polycarbon	2,3	173,2	0,31
Węgiel kostny	1,0	191,5	0,87

Z porównania tych danych dochodzimy do wniosku, że sam stopień porowatości węgla, którego wyrazem jest pozorny ciężar właściwy lub szybkość osiadania, nie charakteryzuje dostatecznie węgla aktywowanego; wartość odbarwiająca dwóch węgli o tym samym ciężarze właściwym i szybkości osiadania, np. karborafiny 1*b* i Policarbonu, może być bardzo różna (6,5 i 2,3). Ważnym czynnikiem jest tu zapewne „stan" powierzchni adsorbującej (powierzchni por), zależny od zastosowanej metody aktywowania i sposobu jej wykonania.

Ważną cechą w praktycznem zastosowaniu węgli aktywowanych jest też szybkość odbarwiania, t. j. czas potrzebny na to, ażeby węgiel doszedł do stanu równowagi z odbarwianym roztworem. Zamierzone obszerniejsze badania nie zostały jeszcze wykonane. Możemy tylko przytoczyć dane, charakteryzujące względną szybkość odbarwiania dla karborafiny 1*a* i Noritu Supra 2*a*.

Efekt odbarwiania		Karborafina 1a	Norit Supra 2a
po upływie	2,5 min.	29,1%	38,8%
,,	9 min.	37,0	42,4
,,	17 min.	40,9	44,2
,,	32 min.	43,0	45,1
,,	62 min.	43,5	45,5
,,	122 min.	44,0	46,0

Z danych tych wolno sądzić, że szybkość odbarwiania jest dla Noritu Supra znacznie większa, niż dla karborafiny, pomimo, że ich wartość odbarwiająca jest prawie ta sama.

W dalszym programie badań mieściły się: oznaczenie szybkości cedzenia, całkowitej zdolności chłonnej węgli, zdolności do regeneracji i t. d. Do badań tych powrócimy w niedalekiej przyszłości.

Węgle aktywowane w cukrowniach polskich. Według danych, zebranych przez p. inż. J. Zaleskiego, w czasie kampanji 1929/30 r. węgle aktywowane stosowane były w 17 cukrowniach. Stosowane są: Karborafina, Norit Supra, Norit, Norit neutral superior; jedna z cukrowni stosuje węgiel własnego wyrobu.

Stosowany bywa najczęściej system „mieszadłowy", rzadko „warstwowy".

Duże rafinerje, wytwarzające rafinadę laną w głowach, pozostają w Polsce wierne węglowi kostnemu i węgli aktywowanych nie stosują. Niedawno uruchomiona przy jednej z cukrowni poznańskich rafinerja, produkująca rafinadę laną sposobem Adant'a, kostkę prasowaną i kryształ rafinowany, obchodzi się bez węgla kostnego, stosując wyłącznie norit. Kilka cukrowni, produkujących kostkę prasowaną i kryształ rafinowany stosuje zamiast węgla kostnego węgle aktywowane (karborafinę, norit). Węgiel użyty w rafinerji, po przemyciu, używany bywa powtórnie w fabrykacji surowej.

W fabrykacji surowej poszczególne fabryki stosują węgiel na różnych stacjach: na sok rzadki przed wyparką, na klarówki, na sok półgęsty lub gęsty, ewentualnie na kilku stacjach.

Jeżeli węgiel stosowany jest na sok rzadki, to dodawany jest zwykle do soku przed ostatniemi cedzidłami mechanicznemi przed wyparką, np. przed przekipiaczem (tak iż węgiel przechodzi razem z sokiem przez przekipiacz) lub po przekipiaczu. Przy użyciu noritu stosowane są błotniarki lub cedzidła mechaniczne, przy karborafinie — cedzidła mechaniczne. Ilość węgla wynosi 0,005—0,01% na przerobione buraki. Przy użyciu noritu w cenie 2,5 zł. za *kg* wynosi to: 1,25—2,50 zł. na 100 *q* buraków czyli 8,75—17,50 groszy na worek cukru. Osiągany efekt odbarwienia wynosi 5—15%; jednocześnie sok zostaje pozbawiony mętów. Soki, cedzone przez węgiel, mniej zanieczyszczają wyparkę i ulegają mniejszemu pociemnieniu w wyparce. Szybkość cedzenia w cedzidłach mechanicznych wynosi dla soku rzadkiego (przy różnicy poziomów 2—3 *m*) ok. 3—5 hl/m^2, *godz.*; przy cedzeniu soku półgęstego lub klarówki, o $Bx = 55^0$, szybkość cedzenia = ok. 1,5—2,0 hl/m^2, *godz.*; przy cedzeniu odcieku o 70^0 *Bx* — ok. 0,5—0,7 hl/m^2, *godz.*

Czas biegu cedzideł w różnych cukrowniach jest bardzo różny: od 5 do 70 godzin. Węgiel, wyładowany z cedzideł soku rzadkiego, po przemyciu wodą (ewentualnie kwasem solnym i ługiem) stosowany bywa powtórnie, np. na klarówki. W paru cukrowniach węgiel dodawany bywa do soku rzadkiego przed wyparką bez cedzenia, tak iż przechodzi razem

z sokiem przez wyparkę; ten sposób użycia daje, podobno, większy efekt odbarwienia (węgiel styka się z sokiem przez czas dłuższy i działa stopniowo na sok coraz gęstszy) i zmniejsza stopień zarastania wyparki osadami. Sok zostaje wtedy odcedzony od węgla w stanie soku półgęstego lub gęstego. Niektóre cukrownie dodają do soku (np. półgęstego) lub do klarówki węgiel przed siarkowaniem (albo też w czasie siarkowania lub po siarkowaniu), tak że odcedzeniu ulega węgiel razem z osadem, utworzonym przy siarkowaniu.

Parę z cukrowni, stosujących karborafinę na sok pół-gęsty lub gęsty, uskarża się, że subtelna zawiesina karborafiny przechodzi przez woreczki cedzideł i trafia następnie do cukru, który nabiera przykrej szarej barwy. Zaradzić temu można przez zastosowanie ściślejszych tkanin, ewentualnie typu flaneli lub barchanu, przez staranną kontrolę biegu cedzideł i przez zawracanie pierwszej porcji soku ze świeżo puszczonego cedzidła zpowrotem do zbiornika przez cedzidłami. Można wreszcie ustawić po cedzidłach karborafinowych dodatkowe cedzidła.

Z podanych krótkich wiadomości widać, że cukrownie nasze nie posiadają jeszcze ustalonego poglądu na sposób stosowania węgli aktywowanych w fabrykacji surowej i że w tym kierunku potrzebna jest współpraca C. L. C.

STRESZCZENIE.

W latach 1927 i 1928 wykonano w C. L. C. ocenę porównawczą następujących gatunków węgli aktywowanych: Karborafina *a* i *b*, Norit-Supra *a* i *b*, Norit-Standard, Polycarbon i węgiel kostny. Oznaczono: zawartość wilgoci, popiół i pozorne ciężary właściwe (Tablica I). Wymierzono szybkość osiadania zawiesiny węgla w wodzie (1 *g* w 40 cm^3) (Tablica II i Rys. 19). Oznaczono efekty odbarwiania roztworu mączki żółtej różnemi ilościami węgli (*g* na 100 cm^3 roztworu o 50° *Bx*) (Tablica III i Rys. 20).

Oznaczając ilość węgli, potrzebną do osiągnięcia tego samego efektu odbarwiania (40%), znajdujemy ich względną wartość odbarwiającą (Tablica IV).

Zebrane są też dane, dotyczące sposobów stosowania węgli aktywowanych w polskich cukrowniach.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

Les charbons activés.

Résumé.

En 1927 et en 1928 on effectua au Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise une estimation comparative des espèces suivantes de charbons activés: Carboraffine a et b, Norit-Supra a et b, Norit-Standard, Polycarbon et noir animal. On détermina l'humidité, les cendres et les poids spécifiques apparents (Table I). On mesura la vitesse de la décantation des suspensions des charbons dans l'eau (1 gr dans 40 cm^3*) (Table II et Fig. 19). On étudia le degré de la décoloration d'une solution d'un sucre brut par différentes quantités des charbons (gr pour 100* cm^3 *de la solution 50° Bx) (Table III et Fig. 20). En déterminant les différentes quantités des charbons, nécessaires à obtenir les mêmes effets décolorants (40%), on trouva leurs valeurs décolorantes relatives (Table IV).*

On recueillit aussi des données, concernant les modes de l'application des charbons activés dans les sucreries polonaises.

XVIII

Inż. J. ZALESKI.

Węgle aktywowane i ich stosowanie w przemyśle cukrowniczym.*)

I. Działanie węgla aktywowanego i wpływy, regulujące to działanie.

Zakres działania węgli aktywowanych jest bardzo obszerny. Stosuje się je do celów następujących: do odbarwiania, adsorpcji koloidów, pochłaniania gazów, do utleniania i redukcji (jako katalizatory), do fizycznego i mechanicznego oczyszczania i t. d. Z racji tego dzielimy węgle aktywowane na: odbarwiające, kondensacyjne, kontaktowe, maskowe i lekarskie.

Węgle odbarwiające stosuje się: 1) w cukrownictwie — do odbarwiania i oczyszczania klarówek i soków, 2) zmieszane z kaolinem — do odbarwiania gliceryny, 3) pewne gatunki, wolne od żelaza, idą do uszlachetniania wina, 4) stosuje się je też w przemyśle czysto chemicznym, przy wyrobie kwasów: cytrynowego, mlekowego, winowego, gallusowego i t. d., 5) w gorzelnictwie, 6) przy oczyszczaniu wód na małą skalę i t. d.

Węgle kondensacyjne stosuje się do pochłaniania pary lotnych cieczy, np. eteru, lub alkoholu z mieszaniny z powietrzem, benzolu z gazu świetlnego, benzyny i gazoliny z gazu ziemnego.

Węgle kontaktowe — np. do otrzymywania chlorku sulfurylu SO_2Cl_2 i fosgenu. Używa się je też do usuwania siarki z gazów, zawierających siarkowodór, przyczem siarkowodór utlenia się wtedy w obecności powietrza i wydziela siarkę.

*) Gaz. Cukr., **69**, 1931 r., str. 101, 125.

Węgiel maskowy stosuje się do pochłaniania gazów trujących. Węgle te winny adsorbować gazy ze znaczną szybkością. Węgle maskowe są to węgle ziarniste, stosowane także na dużą skalę do odchlorowywania wody.

Węgiel lekarski stosuje się przy chorobach przewodu pokarmowego, węgiel ten musi być wolny od trucizn i metali.

W cukrownictwie stosuje się węgiel aktywowany w celu odbarwiania i adsorpcji koloidów (pektyn, ciał gumowatych i t. d.). O ile pierwsze działanie węgla jest łatwe do zaobserwowania przez proste wzrokowe porównanie, o tyle drugie, a ważniejsze dla przerobu, można stwierdzić jedynie przy pomocy odpowiednich przyrządów.

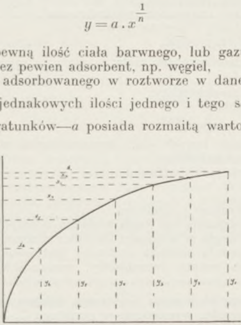
Działanie węgli aktywowanych polega na tak zwanej adsorpcji. Pod tem słowem rozumiemy zdolność powierzchni jakiegoś ciała np. szkła, włókna, węgla aktywowanego do skupiania na swojej powierzchni cząsteczek gazów, soli, ciał barwnych i t. p. Powierzchnię taką nazywamy „powierzchnią aktywną", ciało zaś, posiadające taką powierzchnię, — „adsorbentem". Powierzchnia ta może być zewnętrzna, a również, u ciał porowatych — wewnętrzna. Nie jest więc to „pochłanianie" w zwykłem znaczeniu (absorpcja), czyli przenikanie do wewnątrz.

Stopień adsorpcji zależy od szeregu czynników jak: ilości dodanego węgla, stężenia ciał adsorbowanych, temperatury, ciśnienia i t. p.

Matematycznie wyrazić można tę zależność następującem równaniem adsorpcji:

$$y = a \, . \, x^{\frac{1}{n}}$$

gdzie y oznacza pewną ilość ciała barwnego, lub gazu, zaadsorbowaną w danej chwili przez pewien adsorbent, np. węgiel,
x — stężenie ciała adsorbowanego w roztworze w danej chwili,
a i $\frac{1}{n}$ — stałe dla jednakowych ilości jednego i tego samego węgla. Dla różnych ilości i gatunków — a posiada rozmaitą wartość, $\frac{1}{n}$ — waha się między 0,2 — 0,8.



Rys. 21. Krzywa adsorpcji.

Odcinając doświadczalnie otrzymane wartości x_1, x_2, x_3... na odciętej a znalezione z równania powyższego, dla określonego przypadku, wartości y_1, y_2,... na rzędnej, otrzymujemy t. zw. krzywą adsorpcji (Rys. 21). Z krzywej tej widać, że przy zwiększającej się równomiernie koncentracji x

ciała adsorbowanego, ilość jego, adsorbowana przez adsorbent, wzrasta z początku b. szybko, potem coraz wolniej.

Taki przebieg krzywej odpowiada adsorpcji przy stężeniach średnich. Przy dużych stężeniach, lub b. małych, zachodzą odchylenia mniejsze, lub większe.

„Adsorpcją właściwą” węgla nazywamy wagową ilość ciała, zaadsorbowaną przez 1 *gr.* węgla. Równanie adsorpcji właściwej jest analogiczne do poprzedniego:

$$\frac{x}{m} = a \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

gdzie x jest całkowitą ilością wagową ciała zaadsorbowanego, m — liczbą gramów węgla, c — końcowem stężeniem ciała adsorbowanego.

Do dziś dnia nie wiadomo, jakie siły powodują w węglu zdolność adsorpcyjną. Sprawy tej, mniej ważnej z punktu widzenia technicznego, nie będziemy tu poruszali. Więcej poznane są różne czynniki, wpływające na przebieg adsorpcji. Czynniki te podzielić można na następujące grupy:

1. Własności samego węgla, a więc:
   a) czystość węgla,
   b) wielkość powierzchni jednostki wagowej,
   c) objętość przestrzeni kapilarnych w jednostce wagowej,
   d) przekrój poszczególnych kanalików kapilarnych,
   e) wielkość cząsteczek (rozdrobnienie),
   f) chemiczny charakter powierzchni,
   g) pęcznienie węgli.
2. Rodzaj adsorbowanego ciała:
   a) koloidy,
   b) inne nieelektrolity,
   c) elektrolity.
3. Własności roztworu:
   a) obecność innych ciał rozpuszczonych w tym samym rozpuszczalniku,
   b) odczyn (pH) roztworu.
4. Różne:
   a) temperatura i ciśnienie,
   b) czas stykania się węgla z ciałem adsorbowanem,
   c) ilość węgla w stosunku do ilości roztworu,
   d) poprzednia obróbka roztworu (gotowanie, cedzenie),
   e) sposób roboty (warstwowy, mieszadłowy, kombinowany), i d. t.

Wszystkie czynniki punktu pierwszego zależne są od gatunku używanego węgla. Czynniki, wymienione w punktach 2, 3 i 4-tym, są mniej więcej zależne od pracującego z węglem i mogą być tak dobierane, aby osiągnąć możliwie najlepszy efekt odbarwienia.

Wpływ, jaki wywierają niecukry soków na przebieg oczyszczania, jest znany. Z roztworów cukrowych o jednakowych zabarwieniach, ale o różnych czystościach, odbarwianych węglem aktywowanym, w jednakowych warunkach, ten się odbarwia silniej, który ma wyższą czystość. A więc klarówka I odbarwi się więcej niż II-ga.

Według badań wykonanych przez Herzfelda[1]), roztwory o różnem zabarwieniu pierwotnem, wykazują różne efekty odbarwienia, przy użyciu jednakowych ilości węgla i w jednakowych pozostałych warunkach. Węgiel więc może wykazać w dwóch różnych roztworach o jednakowej czystości i stężeniu, lecz o różnem pierwotnem zabarwieniu — dwa różne efekty odbarwienia. Efekt ten jest naogół tem wyższy, im zabarwienie jest większe, przy innych jednakowych warunkach.

Już drobna ilość węgla wpływa na usunięcie większej części ciał barwnych. Reszta ich jednak usuwa się trudniej. Zaznaczyć tu należy, że poszczególne ciała barwne zachowują się indywidualnie.

O wpływie samego rozpuszczalnika na adsorpcję, ponieważ z jednym tylko mamy do czynienia, a mianowicie z wodą, mówić niema potrzeby.

Wpływ cukru, znajdującego się w roztworze, na adsorpcję uwidoczniony jest w przytoczonej tabliczce 1 (Vašátko[2]), Honig[3]). Do badań użyto obojętnego roztworu melasu, w którym odpowiednio zwiększano zawartość cukru. Zabarwienie wyjściowe roztworu wynosiło 7,5° Stammera.

Tablica 1.

	Użyta ilość Noritu	
	0,5 %	1,0 %
	Zabarwienie końcowe w %-ach zabarwienia wyjściowego	
Bez dodawania cukru .	13	8
Z dodaniem 5% cukru .	21	10,5
„ 10% „ .	23,5	12,5
„ 25% „ .	32,5	17,5
„ 50% „ .	41,5	24,0

Węgle aktywowane adsorbują z roztworów cukrowych nietylko ciała barwne i koloidy, ale także i inne nieelektrolity i elektrolity, dlatego też ilości niecukrów w roztworze mają duże znaczenie. Wszystkie ciała, znajdujące się w roztworze, jakgdyby konkurują o posiadanie węgla.

Elektrolity, obecne w sokach cukrowniczych (jony), adsorbowane są przez węgle aktywowane w kolejności, podanej w tablicy 2 (J. Fišer[4]).

Tablica 2.

Carborafina 1924 r.	Supra-Norit 3x
Fe Al	Fe Al
Ca	Cl
Cl	Ca
SO_4	SO_4
Mg	

Kolejności tej nie można jednak uważać za stałą dla wszystkich węgli aktywowanych.

Bardzo duży wpływ na sprawność działania węgla aktywowanego wywiera odczyn (*pH*) roztworu odbarwianego. Badania (Sázavský[5]), Hage i Willaman[6]), Honig[7]), Lunden[8]) i in.) wykazały, że przy zmniejszającem się *pH* roztworu, osiąga się w sokach cukrowniczych coraz lepszy efekt odbarwienia. Przy zmianie *pH*, produkty rafinerskie wykazują większe zmiany w efekcie odbarwienia, aniżeli produkty surowej fabrykacji.

Rozmaite węgle adsorpcyjne rozmaicie wpływają na odczyn odbarwianych soków. Spodium, jak również i pewne węgle aktywowane podwyższają *pH* soków, ale bywają i takie, które obniżają.

Badania porównawcze były przeprowadzone przez Honig'a[3]) na trzech roztworach jednego i tego samego melasu o różnem, sztucznie zmienianem *pH*. Pierwotne zabarwienie roztworu melasu wynosiło 7,5° St. Po doprowadzeniu *pH* do odpowiednich wartości, stosunek zabarwień tych trzech roztworów był jak: 92:100:100. Rezultaty, otrzymane przez Honig'a, wyrażające odbarwienie w %-ach, zestawione są w tablicy 3.

Tablica 3.

Użyto węgla na 100 ccm roztworu	Słabo kwaśny pH — 5,0		Prawie obojętny pH — 6,8		Słabo alkaliczny pH — 8,1	
	Standard Norit	Carboraf.	Standard Norit	Carboraf.	Standard Norit	Carboraf.
0,10 gr.	33	56	24	38	24	40
0,25 ,,	59	83	46	64	44	58,8
0,50 ,,	77	93	70	82,4	66	76
0,75 ,,	86,3	97	82	88,2	75,8	83,6
1,0 ,,	91	98	86,6	91,6	79	88,4

Tego rodzaju zależność niezawsze jednak ma miejsce i np. Spodium jej nie podlega. (Dědek i Langner[9]), Sázavský)[5]).

Jakkolwiek efekt odbarwienia naogół jest większy przy niższych wartościach *pH*, musimy, w celu uniknięcia inwersji, pracować przy *pH* powyżej 7,2 (Sázavský[10]).

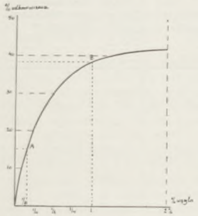
Wielkość adsorpcji jest prawie proporcjonalna do temperatury. Z tego względu na warsztacie fabrycznym należy utrzymywać temperaturę możliwie wysoką, nieprzekraczającą jednak 85 — 90° C, ze względu na obawę rozkładu cukru.

Praktyczna równowaga adsorpcji ustala się zwykle już po krótkim czasie, około 15 minut. Przedłużanie tego czasu działania węgla nie ma praktycznego znaczenia.

Adsorpcja ciał barwnych i koloidów przez węgiel trwa aż do chwili nastąpienia stanu równowagi adsorpcji. Do stanu tego dochodzi się tem szybciej, im czystszy jest roztwór. Osiągnięcie równowagi adsorpcji przy

odbarwianiu I klarówki nastąpi prędzej, niż przy II-ej i t. d. Węgiel, który nie odbarwia już I-ej klarówki, będzie jeszcze doskonale służył do odbarwiania II-ej klarówki, z powodu przesunięcia równowagi adsorpcji.

Jeżeli będziemy przeprowadzać porównawcze badania odbarwienia tak, że do szeregu jednakowych prób dodawać będziemy zwiększającą się równomiernie ilość węgla, to jakkolwiek otrzymamy coraz to wyższe efekty odbarwienia, nie będą one proporcjonalne do ilości użytego węgla.



Rys. 22. Krzywa efektów odbarwienia różnemi ilościami węgla.

Rozpatrując przebieg krzywej odbarwienia w ten sposób otrzymanej (Rys. 22), widzimy, że zwiększenie odbarwienia przy użyciu 2% węgla, np. przy klarówkach, zamiast 1%, już się nie kalkuluje, z powodu zbyt małej różnicy w efektach odbarwienia. Odbarwienie jest praktycznie ukończone np. w punkcie A, odpowiadającym 15%-om odbarwienia. Punkt B wskazuje na maksymalną ilość węgla, której użycie jeszczeby się kalkulowało. Przebieg krzywej na rys. 2 jest tylko przykładem. Dla różnych węgli krzywe mogą przebiegać rozmaicie. Węgle o stromo podnoszących się krzywych odbarwienia są więcej pożądane, niż węgle, dające krzywe bardziej pochyłe, ze względu na to, że mniejszą ilością węgla osiągnąć można żądane odbarwienie.

Poprzednie odmęcenie soków ma bardzo duży wpływ na efekt ich oczyszczenia i na okres czasu żywotności węgla. O szczegółach, dotyczących tej sprawy, jak również o sposobach stosowania węgli w fabryce będzie mowa w części technicznej.

II. Sposoby produkowania węgli aktywowanych i węgle stosowane w cukrownictwie.

Protoplastą węgli aktywowanych był węgiel drzewny, którego własności adsorpcyjne zauważył w roku 1785 Lowitz [11]). Ze względu na słabą zdolność adsorpcyjną węgiel ten został wyrugowany przez węgiel kostny, który królował niepodzielnie przez 125 lat.

Poza węglem kostnym miał zastosowanie węgiel zwierzęcy, otrzymywany z krwi, odpadków mięsa i skóry.

Węglem roślinnym zaczęto interesować się od czasu otrzymania przez R. Ostreykę [12]), w roku 1901, pierwszego węgla aktywowanego.

„Węgiel aktywowany" jest nazwą ciała, zawierającego przeważnie węgiel, któremu nadano dużą zdolność adsorpcyjną. Węgle aktywowane zawierają do 97% węgla, oraz tlen, wodór, popiół, a nieraz nieco azotu. Skład chemiczny węgla nic nie mówi o jego zdolności adsorpcyjnej.

Na drodze chemicznej nie da się ustalić zmian w składzie węgla, jakie zachodzą wskutek jego aktywowania, co wykazuje tablica 4 (Ruff[13]).

Tablica 4.

Rodzaj węgla	Analizy: 100 gr. wysuszonego do 300°C i odpowietrzonego węgla zawiera gramów							Wartość adsorpcyjna: 100 gr. adsorbuje w 20 st. fenolu gr.	Wartość adsorpcyjna: 1 gr. adsorbuje pod ciśnieniem 700 mm w 0° C ccm gazu		
	C	H	N	C w popiele	Tlenków	Suma	O		Ar	CO_2	NH_3
Węgiel olszowy aktywowany w 1 000°C	96,92	0,6	0,18	0,22	1,89	99,81	0,19	18,9	11	66,2	149
Węgiel olszowy nieaktywowany, ogrzewany do 1000° C	97,48	0,51	0,16	0,11	1,51	99,77	0,23	0.4	2,9	16,5	38,8

Mikroskop nie wykazuje również żadnej różnicy pomiędzy węglem aktywowanym, a nieaktywowanym. Aktywowanie sprowadza się więc do zmiany fizycznej węgla. Według przypuszczeń, ogólnie panujących, przy procesie aktywowania zachodzi kilkakrotne powiększenie powierzchni, pewne uporządkowanie atomów węgla, odsłonięcie por wskutek utlenienia węglowodorów, znajdujących się w węglu nieaktywowanym i nadżarcie powierzchni węgla bezpostaciowego. (Chaney[14]), Ruff[13]) i inni).

Istnieją dwie zasadnicze metody prowadzenia aktywowania: 1) przez działanie gazów, częściej pary wodnej, na ogrzany węgiel drzewny, miał koksowy, węgiel brunatny, torf, łupiny orzechowe i t. p. i 2) przez zwęglanie drzewa, lub innego ciała organicznego w obecności chlorku cynku kwasu fosforowego i t. p. (metoda chemiczna).

Obydwie metody dają jednakowo wartościowe produkty, znajdujące zastosowanie jako materjały odbarwiające i chłonne.

Aktywowanie węgla drzewnego zapomocą pary, lub gazów, było doniedawna prowadzone według patentu Ostreyki[15]).

Za materjał wyjściowy służy zwykle węgiel świerkowy lub bukowy, który aktywowany jest zapomocą pary wodnej w stojących retortach, wysokości 4 — 5 metrów. Retorty ogrzewa się gazem generatorowym. Węgiel drzewny ładuje się od góry, a do dolnej części retorty wpuszcza się parę, przegrzaną do 200° C. Tworzący się gaz wodny uchodzi górą i miesza się z gazem generatorowym. Określona ilość węgla aktywowanego schodzi do szczelnie zamkniętej skrzynki chłodzącej przez znajdującą się u dołu retorty zasuwę. Aktywowanie przeprowadza się w temperaturze 850—900° C. W ten sposób otrzymuje się Polycarbon, Eponit, Norit i t. d.

Opisana metoda uległa pewnej zmianie, wprowadzonej przez Chemische Werke Carbon we Frankfurcie i Allgemeine Norit Gesellschaft w Amsterdamie. Zmiana ta polega na zastosowaniu specjalnych systemów pieców i gazu o pewnym składzie.

Aktywuje się węgiel w kawałkach, które następnie poddaje się zmieleniu. Dziś Carbo-Norit-Union aktywuje węgiel drzewny, względnie torf w stanie rozpylonym. Cząstki aktywowanego węgla podnoszone są przy pomocy gazu aktywującego i opadają następnie na zewnątrz. W ten sposób otrzymuje się Supra-Norit (Honig[16]). Przy tej metodzie otrzymywanie mniejszego wydatku idzie w parze ze zwiększeniem siły adsorpcyjnej otrzymywanego węgla.

W podobny sposób, przy różnych systemach pieców i różnem rozdrobnieniu materjału wyjściowego, otrzymuje się poza Noritem — Purit, Anticarbon, Carbox, Darco, Kelpchar, Suchar, Nuchar, Sorboit i t. d.

Otrzymywanie węgli aktywowanych drogą chemiczną prowadzi się zapomocą $ZnCl_2$, H_3PO_4 i t. d.

W celu otrzymania węgla aktywowanego przy pomocy chlorku cynku, miesza się trociny z roztworem chlorku cynku o gęstości około 50° Bé i ogrzewa się aż do zczernienia masy; przenosi się następnie do mufli i ogrzewa do ok. 550° C. Po ochłodzeniu przemywa się najpierw rozcieńczonym kwasem solnym, a następnie wodą. Kwas solny i $ZnCl_2$ regeneruje się.

Wydatek wynosi około 30% wyjściowego materjału. Zawartość kwasu i $ZnCl_2$ w dobrze wymytym węglu jest mniejsza od 0,05%. Przez przeprowadzenie odpowiednich procesów można osiągnąć reakcję alkaliczną węgla. Ilość użytego przy fabrykacji $ZnCl_2$ wywiera wpływ na aktywność otrzymywanego węgla i w zależności od celu, do którego węgiel ten ma służyć, stosuje się większą, lub mniejszą ilość $ZnCl_2$.

W ten sposób otrzymuje się Carborafina, Radit, Decolit, Anticromos i t. d.

Przy zastosowaniu H_3PO_4 otrzymuje się węgle do celów przeciwgazowych.

W kraju naszym wytwarza się węgiel aktywowany według patentu S. Godwood'a przy cukrowni Horodenka, oraz czynione są duże próby nad otrzymywaniem węgla z melasu przy cukrowni Gniezno.

III. Ocena i metody badania węgli aktywowanych.

Wobec różnorodności celów, do których stosowane są węgle aktywowane, różny też jest sposób ich badania. Węgiel, odpowiedni dla jednego przemysłu, może się wcale nie nadawać do innego. Zależnie więc od dziedziny, w której węgiel ma być zastosowany oraz od sposobu jego użycia, poddaje się badaniu odpowiednie własności węgla.

Praktyczne więc badanie węgla aktywowanego musi iść w kierunku oceny jego przydatności do tego, lub innego działu przemysłu. Dlatego też musi istnieć „szeroka indywidualizacja sposobów badania" (Mecklenburg[17]).

Przemysł Cukrowniczy stosuje węgiel aktywowany ze względu na jego zdolność adsorbowania ciał barwnych i koloidów. Te więc własności węgla muszą być badane dla jego oceny. Poza dodatniemi cechami, należy zbadać węgiel na obecność cech ujemnych, pominąć zaś wszystko to, co dla użycia w przemyśle cukrowniczym może być obojętne.

Dla przemysłu cukrowniczego mają znaczenie następujące dane:

1) Wilgoć,
2) Stopień miałkości (rozdrobnienie),
3) Zawartość popiołu,
4) Zanieczyszczenia rozpuszczalne organiczne,
5) *pH* wyciągu z węgla,
6) Możliwość inwertowania sacharozy,
7) Zdolność odbarwiania,
8) Zdolność podwyższania napięcia powierzchniowego,
9) Zdolność filtracyjna.

1) *Zawartość wody.*

Do ogólnego badania własności węgla uprzednie jego suszenie jest nietylko zbyteczne, lecz wręcz szkodliwe, gdyż badanie suszonego węgla może dać wyniki zupełnie błędne[18]). Dlatego też bada się węgiel niewysuszony. Wilgoć zaś oznacza się dlatego, że firmy, sprzedające węgiel aktywowany, podają cenę jego przy pewnej określonej zawartości wody. Skala zawartości wody ma bardzo dużą rozpiętość, a to z tego powodu, że węgiel aktywowany jest hygroskopijny i zawiera oprócz wody, pochodzącej z samej fabrykacji, także wodę, którą pochłonął, leżąc w składzie. Według tablicy, przytoczonej w Chem. Zeit. 1925, s. 429, Polycarbon zawierał 2,77%, Supra-Norit 3x — 34,89% wody. Zdarza się, że w węglu, leżącym na powietrzu, zawartość wody może dojść i do 50%.

Z czterech metod oznaczania wody w węglu aktywowanym, mogą być brane pod uwagę w cukrowni dwie następujące: 1) suszenie 1 *gr.* węgla do stałej wagi w 120° C i 2) metoda ksylolowa.

2) *Stopień miałkości (rozdrobnienia).*

Stopień miałkości oznacza się metodą osiadania (sedymentacji). Miałkość wpływa na zdolność tworzenia zawiesiny, na zdolność adsorpcyjną, na szybkość osiągnięcia równowagi adsorpcji i na wyzyskanie węgla.

Do badania szybkości osiadania węgla służą specjalne przyrządy. Im szybciej węgiel osiada, tem jego stopień miałkości jest mniejszy. W braku odpowiedniego przyrządu, tego rodzaju badania najracjonalniej jest przeprowadzać porównawczo.

Proponujemy probówki o płaskiem dnie, których średnica jest tak dobrana, że 40 cm^3 odpowiada 200 *mm* wysokości. Te 200 *mm* opatrzone są podziałką co jeden *mm*. Tego rodzaju probówki stosujemy do badania szybkości osiadania ultramaryny. Badanie prowadzi się w ten sposób, że 1 *gr.* węgla wsypuje się do takiej probówki, zalewa wodą do kreski 200 *mm*, wstrząsa, stawia pionowo i mierzy co minutę wysokość słupa przezroczystej cieczy. Odcinając na rzędnej wysokość słupa przezroczystej cieczy, a na odciętej czas w minutach, otrzymujemy krzywą osiadania (sedymentacji). Z przebiegu tej krzywej możemy sądzić o stopniu rozdrobnienia badanego węgla, a więc o zdolności tworzenia zawiesiny.

3) *Zawartość popiołu.*

Popiół węgla aktywowanego składa się z rozpuszczalnego w wodzie i nierozpuszczalnego. Dla cukrownictwa ma znaczenie popiół rozpuszczalny, składający się głównie z soli potasowców i zawartość tego popiołu winna być oznaczana. Zawartość popiołu ogólnego ma tylko znaczenie dla węgla odżywianego (regenerowanego).

Do wartości popiołu rozpuszczalnego dochodzi się drogą pośrednią. Po pierwsze oznacza się zawartość popiołu ogólnego przez spalenie pewnej,

określonej ilości w tyglu kwarcowym, w piecu elektrycznym w 750° C. Temperatury 750° C nie należy przekraczać z powodu lotności soli potasowców. Następnie popiół ługuje się wodą, nierozpuszczoną pozostałą część przenosi się na sączek, przemywa gorącą wodą i wyżarza w tyglu. W ten sposób otrzymuje się zawartość popiołu nierozpuszczalnego. Różnica między popiołem ogólnym, a nierozpuszczalnym w wodzie, daje popiół rozpuszczalny.

4) *Rozpuszczalne zanieczyszczenia organiczne.*

Węgiel aktywowany, obok rozpuszczalnych składników popiołu, może czasami zawierać rozpuszczalne zanieczyszczenia organiczne, powstałe wskutek wadliwego aktywowania lub regeneracji. Zanieczyszczenia te mogą ujemnie wpływać na dalszy przerób soków, wreszcie pozostawać w gotowym cukrze. W celu określenia ogólnej zawartości rozpuszczalnych zanieczyszczeń, 5 *gr.* węgla aktywowanego gotuje się z 250 cm^3 wody w ciągu 2-ch godzin, z chłodnicą zwrotną, następnie sączy, przesącz odparowuje, suszy w 105°C i waży (J. Fišer[4]). Przez lekkie wyżarzenie można oznaczyć względną ilość organicznych zanieczyszczeń.

5) *pH wyciągu z węgla.*

Znajomość wartości *pH* środka adsorpcyjnego jest potrzebna, gdyż działanie adsorpcyjne węgli zależy w dużej mierze nietylko od *pH* roztworu odbarwianego, ale też od *pH* wyciągu z węgla.

Według Van der Zweet'a[10]), *pH* określa się kolorymetrycznie, lub potencjometrycznie w przecedzonym wyciągu wodnym, otrzymanym przez ogrzewanie w 90° C — 5 gramów węgla ze 100 cm^3 obojętnej wody destylowanej. Lepiej jednak jest nie sączyć, gdyż wskutek tej manipulacji, może nastąpić pewna zmiana *pH*.

6) *Możliwość inwertowania sacharozy.*

Węgiel powinien posiadać możliwie odczyn obojętny, gdyż kwaśny jego odczyn może wywołać obniżenie alkaliczności soku odbarwianego, a nawet przesunięcie *pH* poniżej 7,0, co przy warunkach pracy z węglem, może wywołać inwersję sacharozy.

Tablica 5.

Rodzaj węgla	%% zinwertowanej sacharozy	pH roztworu po ukończeniu ogrzewania
Bez węgla	0,012	7,0
Węgiel kostny	0,042	6,6
Norit FNA	0,024	6,9
Norit SUP — NOS	0,030	6,8
Supra Norit	0,036	6,8
Carborafina 1924.	0,472	6,8
Carborafina 1926.	1,162	6,5

Badania wpływu węgla na inwersję sacharozy prowadził, między innymi, Van der Zweet w ten sposób, że 100 cm^3 10-procentowego roztworu cukrowego (*pH* —7,0) ogrzewał przez 2 godziny na łaźni wodnej w 90° C

z 5-oma gramami węgla aktywowanego, sączył i w przesączu określał zawartość invertu. Jakkolwiek tego rodzaju warunki nie odpowiadają warunkom fabrycznym, podaję jednak te dane (tabl. 5) dla scharakteryzowania wpływu na inwersję cukru.

O ile okaże się, że stosowany węgiel inwertuje cukier, o czem można się przekonać w opisany wyżej sposób, to należy nieco podwyższyć alkaliczność odbarwianych produktów.

Wspomnieć tu należy o badaniach Vašátko[2]) nad wpływem żelaza, znajdującego się w węglu jako zanieczyszczenie, na rozkład sacharozy. Węgle o zawartości żelaza powyżej 0,5%, liczonego jako tlenek żelaza, posiadają wysoką zdolność rozkładania cukru.

7) *Zdolność odbarwiania.*

Zdolność odbarwiania przez dany węgiel polega na adsorpcji ciał barwnych z roztworu. Różnica w stopniach Stammera przed i po działaniu węgla, przeliczona w procentach na pierwotne zabarwienie, nazywa się „efektem odbarwienia". Jeżeli, naprzykład, pierwotne zabarwienie roztworu wynosiło 10° St., a po działaniu węgla — 8° St., to efekt odbarwienia wynosi $\frac{10-8}{10}100 = 20\%$.

Dla oceny zdolności odbarwiania danego węgla, w warunkach cukrowniczych nie można stosować żadnych innych roztworów, poza roztworami cukrowemi, a to dlatego, że ocena węgli na zasadzie adsorpcji różnych innych ciał może doprowadzić do zupełnie mylnych wniosków.

Zdolność odbarwiająca węgli zależy od tylu różnorodnych czynników, że ocena zdolności odbarwiającej jednego węgla na dwóch nieco różnych sokach, nawet jednej cukrowni, może wypaść różnie. To też efekt odbarwienia, wyrażony jakąś liczbą, nie daje jeszcze dokładnego pojęcia o zdolności odbarwiającej węgla. Tego rodzaju badania prowadzić można jedynie porównawczo dla dwóch, lub kilku gatunków węgli, przy zachowaniu ściśle jednakowych warunków badania. Adsorpcja zależy od wielu czynników, które należy uwzględnić przy oznaczaniu zdolności odbarwiania. Inż. V. Edelstein[20]) zbadał wpływ szeregu tych czynników. Badania te dotyczyły wprawdzie roztworów melasu, ale ze względu na to, że ciała barwne, zawarte w melasie, podobne są do tychże w klarówkach, tyczy się to też roztworów mączek niższych rzutów. Wyniki tych badań poniżej podaję.

Wpływ czasu stania roztworu na efekt odbarwienia. Badania wykazują, że w rozcieńczonym roztworze melasu, po upływie pewnego czasu (6 — 24 godz.), zmienia się stopień rozproszenia cząsteczek koloidalnych, w wyniku czego roztwór bardziej pochłania światło, t. j. staje się ciemniejszy. Tak zmienione cząsteczki opadają pod wpływem węgla na dno, wskutek czego otrzymuje się efekt odbarwienia większy, aniżeli przy odbarwianiu świeżych roztworów. Dlatego też badania porównawcze należy prowadzić na roztworach możliwie świeżych. Dodawanie środków konserwujących, naprz. tymolu, zmienia warunki odbarwiania.

Wpływ bibuły filtracyjnej. Przy laboratoryjnem badaniu efektu odbarwienia uwzględnić należy wpływ bibuły filtracyjnej na zabarwienie cedzonych przez nią roztworów. Różne gatunki bibuły wpływają rozmaicie.

Przez ścisły sączek ciecz przechodzi oczywiście wolniej, czas stykania się odbarwianego roztworu z węglem jest dłuższy, co się odbija na efek-

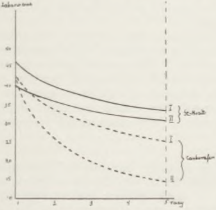
cie odbarwienia. A więc nieodzownem jest przy badaniach porównawczych używać jeden i ten sam gatunek bibuły.

Wpływ grubości warstwy węgla na efekt odbarwienia między innemi zbadano w sposób następujący: na dwóch lejkach o różnych średnicach ułożono jednakowe ilości jednego i tego samego węgla (po 1 gramie). W ten sposób otrzymano przy użyciu lejka o większej średnicy warstwę cieńszą, przy lejku o mniejszej średnicy—warstwę grubszą. Przez każdy z lejków przecedzono po 200 cm^3 10%-owego roztworu melasu. Szybkość przepływu była jednakowa, regulowana zaciskaczem. Wyniki zestawione są na tablicy 6.

Tablica 6.

Rodzaj użytego roztworu	Rodzaj filtracji przez warstwę węgla	Roztwór pierwotny °St.	Roztwór po filtracji przez cienką warstwę °St.	Efekt	Roztwór po filtracji przez grubą warstwę °St.	Efekt	Różnica w efekcie odbarwienia
Roztwór nie był cedzony przed odbarwianiem	Dwukrotna filtracja przez warstwę węgla aktywowanego	46,8	28,0	40,2	22,9	51,1	10,9
		41,6	27,5	33,9	23,8	42,9	9,0
Roztwór uprzednio przecedzony przez ziemię okrzemkową		47,0	20,8	55,75	19,2	59,15	3,4
		47,0	20,8	55,75	18,2	61,3	5,55
		47,0	18,8	60,0	18,1	61,5	1,5
	Pojedyńcza filtracja przez warstwę węgla i czystą bibułę	40,6	33,0	18,7	27,8	31,5	12,8
		40,6	30,6	24,6	25,2	38,0	13,4

Z danych, zamieszczonych w powyższej tablicy wynika, że przy sączeniu przez grubszą warstwę otrzymuje się większe efekty odbarwienia.



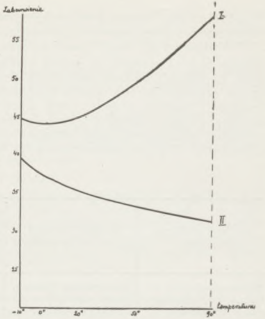
Rys. 23. Zabarwienia roztworu melasu kilkakrotnie cedzonego przez ten sam węgiel.

Wpływ kilkakrotnej filtracji. Jeżeli będziemy odbarwiać pewien roztwór melasu, ogrzewając go przez 30 minut z węglem odbarwiającym i przesączymy go, a w przesączu oznaczymy zabarwienie i tenże przesącz przecedzimy kilkakrotnie przez poprzednio utworzoną warstwę węgla, użytego w tem badaniu do odbarwienia, i za każdym razem po przesączeniu oznaczymy zabarwienie, to okaże się, że każdorazowe przejście roztworu przez warstwę węgla powoduje pewne jego odbarwienie. Rezultat takich dwóch równoległych badań jest przedstawiony w postaci wykresu (Rys. 23).

Filtracja zaś odbarwionego i odcedzonego roztworu przez bibułę daje różnicę w dziesiątych stopnia Stammera. A więc przy prowadzeniu

badania zdolności odbarwiającej węgla, w razie przechodzenia lekko mętnego przesączu, należy sączyć przez bibułę, a nie zalewać drugi raz na ten sam sączek z węglem.

W p ł y w t e m p e r a t u r y n a e f e k t o d b a r w i e n i a wykazuje wykres (Rys. 24), na którym krzywa I odpowiada zabarwieniom, otrzymanym dla roztworu ogrzewanego bez węgla w różnych temperaturach, krzywa II jest krzywą zabarwień roztworu, ogrzewanego z węglem w tych samych temperaturach (do + 90° C).



Rys. 24. Wpływ temperatury na zabarwienie i odbarwianie roztworu melasu.

Z wykresu tego wynika, że odbarwienie w wyższych temperaturach jest większe, pomimo, iż sam roztwór w czasie ogrzewania bez węgla, zwłaszcza w wyższych temperaturach, znacznie ciemnieje. Dlatego też w czasie badania zdolności odbarwiania należy utrzymywać stałą temperaturę.

Przygotowanie roztworu do badania.

Ażeby zmniejszyć do minimum ewentualny wpływ ogrzewania na produkt, na którym wykonana będzie próba odbarwiania (melas, cukier), należy roztwór przygotować możliwie szybko, a mianowicie szybko spłókać produkt gorącą wodą do kolby i szybko rozpuścić przez mieszanie. Otrzymany roztwór należy przecedzić przez ziemię okrzemkową, a w każdym razie przez dobry sączek z bibuły i natychmiast ochłodzić. Ogrzewanie nierozcieńczonego melasu przed wykonaniem próby nie ma wielkiego wpływu na późniejszy wynik odbarwiania.

Poza wymienionemi czynnikami, wpływającemi na efekt odbarwienia, jest jeszcze wiele innych, wymienionych w rozdziale II, jak: zawartość sacharozy, czystość, gęstość, alkaliczność i t. d. Dlatego też porównawcze badania zdolności odbarwiającej szeregu węgli prowadzić należy na jednym i tym samym roztworze melasu lub cukru. Bowiem, przygotowany powtórnie roztwór z tego samego produktu, może dać inne efekty odbarwienia, pomimo iż przy przygotowaniu jego starano się zachować ściśle te same warunki.

Sposoby badania efektu odbarwienia.

Dotychczas niema ogólnie przyjętej metody badania odbarwienia. W praktyce zdolność odbarwiającą węgli bada się dwiema typowemi metodami porównawczemi. Pierwsza z nich polega na otrzymaniu jednakowych efektów odbarwienia, druga — na stosowaniu jednakowych ilości węgli. Sposoby prowadzenia odbarwienia każdą z metod powyższych mogą różnić się między sobą, zależnie od jakości roztworu odbarwianego, jak też od rodzaju zastosowanego przyrządu pomiarowego.

Dla oceny węgla aktywowanego, zarówno jedna, jak i druga metoda mają wartość. Kalkulować jednak stosowanie węgla można jedynie według jednakowych efektów odbarwienia. Naprzykład różne ilości St. Noritu i Carborafiny w jednakowych warunkach wywołują ten sam efekt odbarwienia. Ceny węgli, ustalone przez firmy sprzedające, są tak skalkulowane, że przeciętnie odpowiadają efektom:

Stosunek cen Carborafiny do St. Noritu = ± 2,
Stosunek ilości węgli przy jednakowych efektach odbarwienia, Carborafiny do St. Noritu = ± ½,

to znaczy, że w celu osiągnięcia jednakowego efektu odbarwienia, musimy użyć około 2 razy więcej St. Noritu, aniżeli Carborafiny, której cena jest mniej więcej dwukrotnie większa od ceny St. Noritu. Tyczy się to naturalnie tych ilości węgla, które stosowane są na warsztacie fabrycznym.

Prostszą i łatwiejszą do wykonania w cukrowni jest metoda ze stosowaniem jednakowych ilości węgla i tę w ogólnych zarysach podaję.

Zasadniczo powinno się badać zdolność odbarwiającą węgla na tym roztworze, który zamierza się odbarwiać na warsztacie fabrycznym, a więc na klarówkach, względnie soku rzadkim, lub gęstym. Wyniki otrzymane na roztworach melasu mogą mieć tylko przybliżone znaczenie, ze względu na to, że stosunek niecukrów do cukru w melasie jest inny, aniżeli w produktach zwykle odbarwianych, i że do badań używać można tylko rozcieńczonego roztworu melasu.

Według naszych badań dość dobre wyniki porównawcze otrzymuje się w następujący sposób: Używa się roztwór cukru surowego, lub dalszych rzutów o gęstości około 50°*Bx*, lub roztwór melasu o gęstości około 20°*Bx*. Roztwór otrzymuje się przez rozpuszczenie cukru, lub melasu w gorącej wodzie i sączy na gorąco pod próżnią przez szeroki lejek Büchner'a, obłożony krążkiem płóciennym i krążkiem bibuły, na którym ułożona jest warstwa ziemi okrzemkowej (celitu) grubości 1 *mm*. Przesącz chłodzi się; *pH* tego roztworu nie powinno być niższe od 7,2. Z roztworu tego bierze się następnie po 100 cm^3 i przenosi do kolb z płaskiem dnem, pojemności ± 200 cm^3, do których daje się po 0,25, 0,50, 0,75, 1 *gr.* badanego węgla. Do równoległych prób dodaje się te same ilości węgli, z któremi mamy porównać badany węgiel. Poszczególne próby skłóca się i wstawia do łaźni, zagrzanej uprzednio do 85°C. Obok tych prób przeprowadza się ślepą próbę z takąż ilością roztworu, lecz bez węgla.

Ogrzewanie przy ciągłem wstrząsaniu trwa ściśle określony okres czasu, jednakowy dla wszystkich prób np. 15 czy 20 minut. Po upływie tego czasu filtruje się natychmiast przez jednakowe lejki Büchner'a, pod próżnią. Lejek taki zaopatrzony jest w krążek płócienny i krążek z bibuły zwykłej. Przesącz raz jeszcze sączy się przez zwykły karbowany sączek, chłodzi do 20°C i zabarwienie przesączu oznacza się za pomocą kolorymetru (Stammera). Dla każdej poszczególnej próby oblicza się efekt odbarwienia.

Z tych danych można wykreślić dla każdego węgla odpowiednią krzywą odbarwienia, która pozwoli nam się zorjentować w wartości odbarwiającej danego węgla w stosunku do węgli innych. Z krzywych tych można z pewną dokładnością określić ilości poszczególnych węgli, które w jednakowych warunkach dadzą jednakowe efekty odbarwienia.

Efekt odbarwienia można obliczać na pierwotne zabarwienie roztworu cukru, lub melasu, lub też na zabarwienie roztworu cukru, wzgl. melasu, znalezione w ślepej próbie po ogrzewaniu. Efekt odbarwienia, obliczony w sposób drugi, zazwyczaj będzie większy. Roztwory cukru, lub melasu, przygotowane do badania zdolności odbarwiającej węgli, muszą być zużyte do badań tegoż samego dnia, gdyż z biegiem czasu zmienia się ich *pH* i zabarwienie.

8) *Zmiana napięcia powierzchniowego.*

Te same czynniki, jakie wpływają na wyniki porównawczych badań nad zdolnością odbarwiającą danego węgla, wpływają także na zmiany napięcia powierzchniowego. Jest to zrozumiałe, gdyż jedno i drugie jest wynikiem adsorpcji ciał rozpuszczonych, lub zawieszonych w roztworze. Celowe porównanie napięć powierzchniowych wymaga zachowania, poza wymienionemi warunkami, jeszcze dokładnej czystości naczyń podczas procesu odbarwiania.

Do oznaczenia napięcia powierzchniowego w praktyce stosuje się dwie następujące metody: metodę statyczną, czyli metodę odrywania, do której służy tensiometr Du Noüy, i metodę dynamiczną, do której służy stalagmometr Traube'go. Opis obydwu metod podany jest w szeregu artykułów. (Smoleński i Werkenthinówna [21]).

Wyniki metody statycznej zależą od czasu, który potrzebny jest do adsorpcji powierzchniowo czynnych ciał przez powierzchnię danej cieczy i do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej. A zatem roztwory, zawierające ciała powierzchniowo czynne, winny przed badaniem stać spokojnie w ciągu pewnego czasu, abyśmy mogli otrzymać miarodajne wartości dla statycznego napięcia powierzchniowego.

Im mniej koloidów zawiera dany roztwór cukrowy, tem jego napięcie powierzchniowe jest wyższe. Wartość napięcia powierzchniowego oznaczona metodą statyczną, lub dynamiczną, nie jest jednak ściśle proporcjonalna do zawartości koloidów w roztworze. Wartość napięcia powierzchniowego zależy również od gęstości roztworu i wpływ ten jest tem większy, im niższa jest czystość badanego roztworu. Drobne ślady zanieczyszczeń postronnych silnie wpływają na wyniki otrzymane obydwiema metodami.

Napięcie powierzchniowe czystej wody wynosi 73,0 dyny. Napięcia powierzchniowe roztworów sacharozy, oznaczone tensiometrem Du Noüy w 20° C podane są w tablicy 7. (Smoleński i Kozłowski [22]).

Tablica 7.

Brix	Dyn./cm.
0	73,0
5	73,44
10	73,88
15	74,31
20	74,73
25	75,19
30	75,63

Dla roztworów melasu o gęstości 30 *Bx* napięcie powierzchniowe statyczne wynosi około 48—53 dyny. (Brodowski[23]).

Jak wiadomo, koloidy, gromadząc się na powierzchni kryształów, opóźniają dalszą krystalizację i, pozostając częściowo w samym krysztale, przyczyniają się do obniżenia jakości gotowego cukru. Dlatego też produkty cukrownicze, oczyszczane węglem aktywowanym, łatwiej się przerabiają oraz dają lepszy cukier.

Zdolność filtracyjna.

Szybkość filtracji przez węgiel zależy od grubości warstwy, od stopnia rozdrobnienia węgla, od *pH* sączonego roztworu cukru, od ilości koloidalnych niecukrów, od temperatury i ciśnienia. Do badania zdolności filtracyjnej można stosować specjalną aparaturę, opis której znajduje się w podręczniku Krczil'a[21]) „Untersuchung u. Bewertung technischer Adsorptionsstoffe". Przy ocenie węgli aktywowanych pod względem ich zdolności filtracyjnej, znaczenie mają jedynie badania porównawcze. Porównywalne wyniki można otrzymać tylko wtedy, gdy filtrację prowadzi się ściśle w jednakowych warunkach próżni, czy ciśnienia, temperatury, gęstości roztworu, grubości warstwy węgla i t. p.

Zdolność filtracyjna węgli może się wahać w szerokich granicach, o czem świadczą naprzykład otrzymane przez nas ostatnio wyniki (tabl. 8)

Tablica 8.

Rodzaj węgla	Czas cedzenia	Stosunek
Stand.-Norit . . .	3 min. 43 sek.	2,8
Carborafina . . .	6 „ 13,5 „	4,6
XX	1 „ 22 „	1,0

IV. Metody stosowania węgla w praktyce.

Przy fabrycznem zastosowaniu węgli wszystkie te czynniki, któreśmy omawiali w poprzednich rozdziałach, mają swój wpływ i działanie ich sumuje się w ostatecznym wyniku oczyszczania soków i klarówek.

Sposób zastosowania węgla w praktyce może być trojaki, a więc:

1) sposób warstwowy,
2) sposób mieszadłowy,
3) sposób kombinowany.

1) sposób warstwowy polega na uprzedniem wytworzeniu na tkaninach filtracyjnych warstwy węgla aktywowanego, przez którą następnie przepuszcza się sok, lub klarówkę, uprzednio możliwie dokładnie przefiltrowane. Na filtrację i wynik odbarwienia ma wielki wpływ sposób, według którego przygotowano warstwę węgla. Przytem postępuje się w sposób następujący: miesza się odpowiednią ilość węgla (najlepiej $\frac{1}{2}$ *kg.* na 1 metr^2 powierzchni filtracyjnej) z wodą kondensacyjną, otrzymaną

gęstą zawiesinę rozcieńcza się dużą ilością klarówki lub soku, wreszcie daje się powoli na cedzidło, lub błotniarkę. Z chwilą, gdy cała ilość zawiesiny znajdzie się we filtrze, puszcza się niezwłocznie odbarwianą klarówkę, lub sok. Węgiel, który był zmieszany z pierwszą częścią soku, lub klarówki, szybko i mocno przylega do tkaniny filtracyjnej, tworząc warstwę, przez którą następnie klarówka, lub sok, przechodzi i odbarwia się.

Zaletą sposobu warstwowego jest przedewszystkiem dokładne odbarwianie pierwszych porcyj klarówki, a następnie możność dokładnego wyzyskania węgla aktywowanego.

Wady tego sposobu są następujące:

Nierównomierność warstwy. Przy napełnianiu filtra może się łatwo zdarzyć, że warstwa ułoży się nierównomiernie. W jednem miejscu węgiel osadzi się grubiej, w drugiem warstwa może być cieńsza. Rezultatem tego jest, że sok, lub klarówka, idzie po linji mniejszego oporu i węgiel w miejscach grubszej warstwy nie zostaje wyzyskany. Na to zaradzić można przez dodanie węgla do później przepływającej klarówki, przez co wyrównają się miejsca mniej obłożone.

Przechodzenie nieodbarwionego soku. Jeżeli tkanina jest źle uszczelniona, wtedy w warstwie węgla wytwarza się lejek, przez który długi czas przechodzi sok bez odbarwiania. Ponieważ poprzednio sok ten lub klarówka, były poddane filtracji, można więc tego nie zauważyć.

Niszczenie się warstwy. Zdarzyć się może, że przy chwilowej przerwie w ruchu, przy spadku ciśnienia, warstwa węgla pod wpływem własnego ciężaru opadnie i sok, lub klarówka, cedzi się tylko przez płótno bez odbarwiania. Przez uderzenie klarówki, lub soku na filtr, a także przy przenikaniu powietrza do filtra, podczas przestoju, warstwa węgla może się osłabić (zwykle u dołu) i odstać od tkaniny. Wtedy też następuje zmniejszenie oporu i sok w głównej masie przechodzi przez szczelinę.

Złe wstępne cedzenie może być przyczyną zalepienia filtra. Zaradzić temu można przez tak zwane „obkładanie" filtra, to znaczy przez dodawanie co jakiś czas węgla do napływającej klarówki, lub soku.

Nierównomierność klarówek i soków tak pod względem zabarwienia, jak i gęstości, temperatury i t. d., wpływa w ten sposób, że pewna część może być lepiej, inna gorzej odbarwiona.

Im dłużej działa filtr, tem oczywiście gorzej odbarwia.

2) Sposób mieszadłowy. Sposób ten polega na tem, że miesza się stale określoną ilość węgla z określonemi porcjami soku i następnie mieszaninę filtruje się przez błotniarki lub cedzidła mechaniczne.

Zaletą tego sposobu jest to, że cały sok, lub klarówka, musi wejść w styczność z węglem. Nie może być wypadku, żeby część pozostała nieodbarwiona. Przechodząc przez tworzącą się w filtrze warstwę węgla, sok, względnie klarówka, odbarwia się w dalszym ciągu, przyczem nieco lepiej w filtrach starszych, niż w świeżych.

O ile się pracuje z dużą ilością węgla, w przypadku soków niezbyt mętnych, można pominąć cedzenie wstępne.

Przy tym sposobie można odbarwiać soki nawet bardzo gęste, gdyż narastająca na tkaninie warstwa węgla nie dopuszcza do zalepiania powierzchni filtracyjnej.

Sposób ten ma jednak tę wadę, że pierwsze porcje cedzonego soku, lub klarówki, długi czas nie są klarowne, brak im „ognia". Najstarsze filtry dają dlatego najklarowniejsze soki.

Wady tych dwóch sposobów były przyczyną, że rafinerje pracujące ze spodium, uważały węgiel aktywowany za rodzaj namiastki węgla kostnego. Dziś jednak przy sposobie kombinowanym, który łączy zalety obydwu powyższych sposobów, a eliminuje ich wady, oraz przy zastosowaniu niżej przytoczonych ulepszeń, otrzymanie najlepszych gatunków cukru, przy użyciu węgli aktywowanych, nie przedstawia żadnych trudności. Poza tem wprowadzenie dzisiaj węgla kostnego do fabrykacji pociąga za sobą zupełnie niewspółmierne koszty, w porównaniu z kosztami, dla odbarwiania węglem aktywowanym.

3) Sposób kombinowany. Przy tym sposobie najpierw tworzy się warstwę ze świeżego węgla aktywowanego, jak to opisane było przy sposobie warstwowym. Następnie miesza się klarówkę, lub sok, z węglem aktywowanym, który był już uprzednio używany i został ożywiony przez dekantację, ewent. regenerację. W ten sposób osiąga się nietylko wysokie wyzyskanie świeżego węgla, chronionego od zanieczyszczeń przez wierzchnią warstwę, tworzącą się z węgla ożywionego, doprowadzonego z sokiem, lub klarówką, lecz pozatem wszelkie nieprawidłowości wygładzają się i szybkość przepływu w każdej części warstwy jest jednakowa, co wyklucza nierównomierność odbarwiania.

Są to więc dwa różne sposoby, zastosowane na jednej aparaturze, przyczem efekt ogólny jest większy, niż suma poszczególnych efektów, gdyż, jak wyżej powiedziano, wady obydwu sposobów tutaj się znoszą.

Pierwsza część klarówki, która przedstawia produkt wysoce odbarwiony, jest przy tym sposobie większa, a następna część, aż do odstawienia filtra, zawsze jest wydatnie odbarwiona. Pozatem nie zdarza się tu nigdy, aby filtr zalepił się przed wyzyskaniem węgla, albo żeby tworzyły się miejsca w filtrze, przez które przepływałaby źle, lub wcale nie odbarwiana klarówka, lub sok. Od chwili włączenia filtra do jego odstawienia, soki są zawsze klarowne i ogniste.

Zaletą tego sposobu w rafinerjach jest to, że w bardzo krótkim czasie po puszczeniu filtra można już pierwsze porcje ulepu użyć na zabiał. Ulep jest dostatecznie gęsty i czysty, podczas gdy przy stosowaniu spodium długi czas odpływa z filtra ulep, wprawdzie odbarwiony, lecz rozcieńczony i dlatego nie nadający się do zabielania.

V. Ostatnio wprowadzone ulepszenia.

1) Regulowanie ciśnienia na filtrach. Przy filtracji przez węgiel aktywowany, tak jak przy każdej innej filtracji, ważnem jest, aby ciśnienie na filtry było zawsze możliwie równomierne, aby nie ulegało nagłym wahaniom i by zmiany ciśnienia zachodziły stopniowo. Wszelkie nagłe zmiany ciśnienia, lub jego przerwy, powodują zarysowanie się warstwy węgla, uszkodzenie jej, lub odpadnięcie, a cedzona klarówka, względnie sok, przechodzą mętne. Również dostanie się powietrza do filtrów psuje warstwę węgla. Dla uregulowania ciśnienia i osłabienia wszelkich wstrząsów sok, lub klarówkę, ze zbiornika doprowadza się do szerokiej poziomej rury (średnicy 500—1000 *mm*), spód której znajduje się na poziomie wylotu rurek cedzideł (Rys. 25). Od spodu tej rury odchodzą przewody sokowe do poszczególnych cedzideł.

Urządzenie takie działa jako regulator ciśnienia.

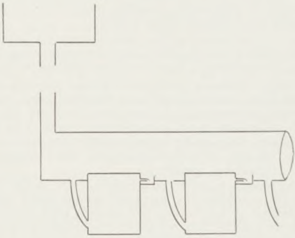
W przypadku przerwy w dopływie soku, poziom soku w poziomej rurze, dzięki jej dużej pojemności, a zatem i ciśnienie na filtrach, opada

stopniowo, a nie raptownie. Podobnie rzecz się ma w przypadku odwrotnym, kiedy po przerwie sok zaczyna napływać do cedzideł,—poziom soku w rurze, a zatem i ciśnienie na filtry—stopniowo wzrasta.

Jako regulator ciśnienia może być z powodzeniem użyty stary filtr kostny, lub rura płomienicowa.

Przy pracy z błotniarkami regulację ciśnienia osiąga się przez włączenie odpowiednio dużego dzwona powietrznego (5 do 10 *hl*) poza pompą tłoczącą.

2) Sposób dodawania węgla aktywowanego. Węgiel aktywowany dodaje się do soków, lub klarówek w różnych miejscach: bezpośrednio w klarownicach, w zbiornikach ciśnieniowych, lub w specjalnych mieszadłach. Do każdej porcji soku, lub klarówki, dodaje się określoną ilość węgla aktywowanego, zwykle pod postacią zawiesiny wodnej, miesza się od 5 do 15 minut, poczem mieszanina idzie, albo przez błotniarki, albo na cedzidła mechaniczne. Dodawanie węgla w sposób ciągły, okazało się najlepsze i najekonomiczniejsze (sposoby mieszadłowy i kombinowany).



Rys. 25. Regulator ciśnienia soku na cedzidła mechaniczne.

W przypadku dodawania węgla do zbiornika ciśnieniowego, zbyteczne są specjalne urządzenia mieszadłowe, gdyż przy jednoczesnym dopływie soku i zawiesiny wymieszanie zachodzi dokładnie. Czas styczności węgla z sokiem jest również wystarczający, ponieważ węgiel natychmiast po dodaniu zaczyna działać adsorbująco i równowaga praktycznie ustala się po upływie kilku minut. Całkowite jednak wyzyskanie węgla zachodzi dopiero w filtrach, kiedy sok, lub klarówka przechodzi przez warstwę węgla.

Do przygotowania zawiesiny mogą służyć oddzielne mieszadełka. Stałe dodawanie zawiesiny węgla przez rurkę, wychodzącą z dna takiego mieszadełka, jest mało praktyczne, gdyż wymaga stałej kontroli. Rurka może łatwo się zapchać i ilość dopływającej zawiesiny węgla może być w ten sposób nierównomierna. Najpraktyczniejszemi dotychczas okazały się, stosowane w niektórych cukrowniach t. zw. automatyczne mieszadła dodatkowe, skonstruowane na wzór kół wodnych. Przez zmianę liczby,

wielkości i pochylenia poszczególnych kubełków, można regulować ilość dodawanej zawiesiny.

3) Do cedzenia wstępnego najekonomiczniej byłoby stosować tylko tkaninę. W przypadku jednak bardzo gęstych klarówek, powierzchnia filtracyjna musiałaby być wtedy bardzo duża, dlatego też należałoby stosować filtrację celitową (Hyflo), lub azbestową (filtry Seitz'a.).

4) Filtracja. Do cedzenia stosować można cedzidła mechaniczne, lub błotniarki o zmniejszonej ilości ram. Przy pracy sposobem kombinowanym, z regulatorem ciśnienia, cedzenie wtórne jest zbyteczne i sok może bezpośrednio iść do dalszego przerobu. Przy sposobie warstwowym, lub mieszadłowym, zachodzi nieraz potrzeba cedzenia wtórnego, w celu usunięcia drobnych ilości przechodzącego węgla. Do tego celu dobrze służą filtry azbestowe Seitz'a.

Co do szybkości cedzenia, to zależna ona jest, do pewnego stopnia, od sposobu cedzenia. Przy metodzie mieszadłowej szybkość cedzenia zupełnie nie wpływa na efekt odbarwienia, gdyż węgiel przed cedzeniem jest już w znacznym stopniu wyzyskany. Przy metodzie warstwowej, w/g badań Vašátko[24]), szybkość przepływu również nie wywiera znaczniejszego wpływu na ostateczny efekt odbarwienia, a żadnego wpływu na ostateczne wyczerpanie węgla. Większa szybkość przepływu pozwala na zmniejszenie powierzchni filtracyjnej, a więc jest korzystniejsza. Pamiętać jednak należy, że przy zbyt szybkiem cedzeniu, mogą być unoszone cząstki węgla. Przeciętnie szybkość cedzenia wynosi 5 hl/m^2/godz. dla soku rzadkiego i 1,5—2 hl/m^2/godz. dla soku gęstego. To samo tyczy się metody kombinowanej.

Spotykany czasem szarawy odcień cukru, wywołany może być przez obecność w nim drobnych cząsteczek węgla, które przedostały się aż do cukrzycy. Przyczyna tego nie leży w samym węglu, lecz w nieodpowiedniej pracy na stacjach filtracji, co wyjaśnione już było wyżej. Cukier, otrzymany przy użyciu tego, czy innego węgla aktywowanego jest i będzie tak samo biały i ładny, jak przy użyciu węgla kostnego.

5) Zobojętnianie węgli aktywowanych. Zdarza się często, że nadchodzący do cukrowni węgiel jest alkaliczny, lub kwaśny. Winno go się wtedy zobojętnić. Zobojętnienie to można wykonać w ten sposób, że się miesza węgiel z wodą kondensacyjną, o ile był kwaśny, dodaje się niewielki nadmiar sody i przepuszcza następnie przez zawiesinę węgla SO_2 z bomby, przy ciągłem mieszaniu. Koniec zobojętnienia obserwujemy albo za pomocą papierka lakmusowego, albo przez wydobywanie się pierwszych pęcherzyków wolnego SO_2. Jest to więc podobne do zwykłej saturacji siarkowej. Śladów alkaliczności nie można usunąć przez zwykłe przemycie, gdyż są one zaadsorbowane przez węgiel.

VI. Oczyszczanie użytego węgla.

Powtórne użycie już wyzyskanego węgla aktywowanego, w celu większej ekonomji pracy, tudzież dla polepszenia filtracji soków, można przeprowadzić kilkoma sposobami. Jeżeli węgiel, raz już użyty do odbarwiania, nie jest zaklejony, to może być zastosowany do cedzenia wstępnego tego samego soku, wzgl. klarówki, które odbarwiał.

Jeżeli jednak zużyty węgiel jest bardzo zanieczyszczony, należy go przed powtórnem użyciem poddać oczyszczeniu, które może polegać na:

a) dekantacji,
b) regeneracji chemicznej,
c) regeneracji termicznej.

Dekantacja. Ażeby usunąć z węgla zanieczyszczenia mechaniczne, osadzone przy filtracji na jego powierzchni, stosuje się t. zw. dekantację. Dekantacja nie jest więc regeneracją, która polega na usunięciu z węgla zanieczyszczeń zaadsorbowanych. Przez dekantację węgiel odzyskuje swoją pierwotną zdolność cedzenia i doskonale służy do „obkładania filtrów", posiadających już warstwę świeżego węgla (sposób kombinowany). Przez przemywanie węgla podczas dekantacji osiąga się nietylko oczyszczenie powierzchni węgla, ale także odetkanie delikatnych por węgla, przez co węgiel odzyskuje do pewnego stopnia i zdolność adsorpcyjną.

Dekantację prowadzi się w ten sposób, że po odpowiedniem wysłodzeniu użytego węgla (wysładzanie uskutecznia się na błotniarkach) miesza się go z czystą wodą, zagrzewa, lub nawet gotuje. Po osadzeniu się węgla, brudną ciecz z ponad węgla spuszcza się do kanału. Po 4—6 krotnem wymieszaniu i wymyciu wodą, węgiel nadaje się już do użycia.

Tak oczyszczony węgiel stosuje się, albo przy tej klarówce, którą poprzednio odbarwiał do obkładania filtrów, albo też używa się go do tworzenia warstwy na filtrach dla następnej, gorszej klarówki. Węgiel, który poprzednio służył do odbarwiania gorszej klarówki, nie może być użyty, po dekantacji, do klarówki lepszej, gdyż wskutek przesunięcia się równowagi adsorpcji, część poprzednio zaadsorbowanych ciał z gorszej klarówki mogłaby przejść do klarówki lepszej.

Chemiczna regeneracja polega na wymyciu zdekantowanego uprzednio węgla kwasem solnym (5—10% technicznego kwasu solnego, iczonych na suchą substancję węgla regenerowanego). Po wymyciu nadmiar kwasu usuwa się przez dekantację. Zawiesinę węgla przepompowuje się do błotniarki i przemywa wodą. Po przemyciu przenosi się węgiel do kadzi żelaznej, zadaje ługiem, lub sodą, w ilości 1—10% na wagę suchej substancji węgla. Po odmyciu ługu, węgiel zobojętnia się zapomocą SO_2 w sposób opisany wyżej.

Regeneracja termiczna tam jest celowa, gdzie używa się dużych ilości węgla, naprzykład w dużych rafinerjach, gdzie może się opłacić instalacja do chemicznej regeneracji. Stosowane obecnie typy pieców regeneracyjnych, są tak zbudowane, że pracują prawie automatycznie i umożliwiają regenerację węgla w dużych ilościach.

Przed regeneracją termiczną węgiel podlega regeneracji chemicznej, lecz bez użycia SO_2. Węgiel zobojętnia się dopiero po regeneracji termicznej.

Wartość regenerowanego węgla wynosi 75—78% tej wartości, jaką węgiel posiadał przed użyciem, przyczem przy każdej regeneracji traci się około 10% węgla i około 25% jego poprzedniej zdolności odbarwiającej. Węgiel może być regenerowany parokrotnie.

VII. Stosowanie węgli w cukrowniach i rafinerjach.

Sposoby stosowania węgla w fabryce zależne są od miejscowych warunków. W rafinerjach węgiel używany jest do odbarwiania ulepu zabiałowego i rafinadowego, a w celu jeszcze lepszego wyzyskania używa

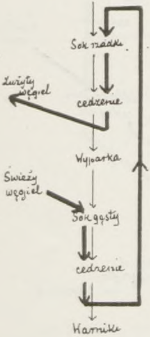
się go i na ulep kostkowy, oraz na klarówki z mączek niższych rzutów i ew. po dekantacji—na sok rzadki, ½—gęsty, lub gęsty w surowni. Przy działaniu na sok rzadki, wyzyskanie węgla jest lepsze ze względu na mniejszą gęstość soku. Soki rzadkie, odbarwione węglem, w mniejszym stopniu ciemnieją na wyparce, aniżeli soki zwykłe. Za dobry uważany jest również sposób taki, przy którym węgiel świeży używa się na sok gęsty, a po wyzyskaniu go—daje się na filtrację soku rzadkiego przed wyparką (ew. po zdekantowaniu węgla).

W ostatnich czasach szereg cukrowni próbowało dawać świeży węgiel na sok rzadki i przepuszczać go wraz ze sokiem przez wyparkę, odcedzając go z soku gęstego. Badania wykazały, że sposób ten daje lepsze rezultaty, niż zwykłe zastosowanie na sok rzadki, lub gęsty. W wyparce węgiel pozostaje przez cały czas w styczności z sokiem i, poza odbarwianiem, wpływa na zmniejszenie stopnia zarastania wyparki, oraz na spokojne gotowanie bez przegrzewania, dzięki tworzeniu się pęcherzyków pary w kapilarach i na krawędziach cząstek węgla (Staněk i Pavlas[25]).

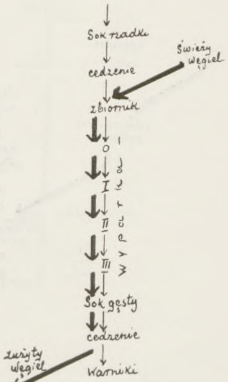
Dla przykładu podaję szereg schematów według których możnaby stosować węgiel aktywowany w cukrowniach i rafinerjach.

1. Sposób pracy tylko z węglem świeżym.

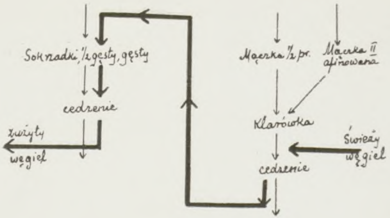
W cukrowniach.



Rys. 26.

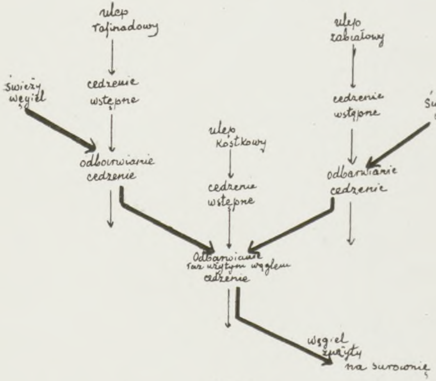


Rys. 27.



Rys. 28.

W rafinerji.



Rys. 29.

Ilość węgla używana w tym wypadku w cukrowniach wahać się może od 0,1—0,2% na wyprodukowany cukier biały, czyli od 0,014 do 0,028% na buraki, co przy dzisiejszych cenach Standard-Noritu i Carborafiny.

uwzględniając ich zdolność odbarwiającą, wyniosłoby około 0,40 zł. na 100 *kg* cukru białego, czyli około 6 groszy na 1 *q* buraków.

W rafinerjach ilość zużywanego węgla oraz jego koszty (liczone na gotową rafinadę) będą mniej więcej takie same, jak w cukrowniach zwykłych (liczone na wyprodukowany cukier).

2. Sposób pracy z węglem świeżym i zdekantowanym.

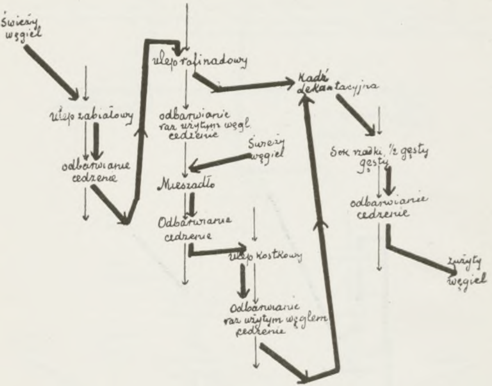
W cukrowni.



Rys. 30.

W tym wypadku ilość zużywanego węgla wynosi dla cukrowni 0,08% Standard-Noritu, lub 0,06% Carborafiny, liczone na cukier biały, dla rafinerji około 0,1% węgla, liczone na rafinadę. Koszt około 2—3 gr na 1 *q* buraków.

W rafinerji.



Rys. 31.

3. Sposób pracy z węglem świeżym i regenerowanym.

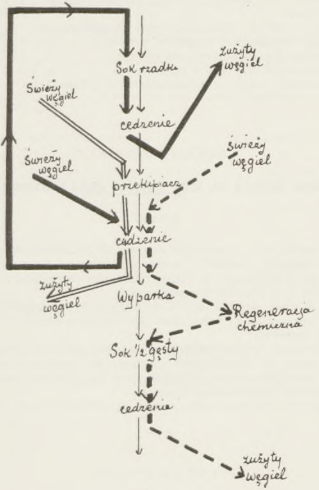
Węgiel regenerowany można, albo mieszać z węglem świeżym, albo go dodawać do soku dla obkładania warstwy, utworzonej z węgla świeżego.

Zaznaczyć należy, że wartość węgla przy prowadzeniu roboty bez regeneracji nie jest doszczętnie wyzyskana. Węgiel, wychodzący z fabrykacji, posiada jeszcze dużą wartość. Mieści się ona w jego niewyzyskanej zdolności odmęcającej, a częściowo i odbarwiającej. Użyteczność węgla pod tym względem wyzyskuje sposób trzeci całkowicie.

W naszych cukrowniach stosowany jest węgiel rozmaicie, w jednych z lepszym, w drugich z gorszym skutkiem. Z 17 cukrowni, które w tym roku prowadziły odbarwianie węglem aktywowanym, zdążyłem odwiedzić podczas kampanji 3 cukrownie i 2 rafinerje. Sposób roboty w tych cukrowniach przedstawiał się następująco: (Rys. 32).

1) W cukrowniach, zużywających małe ilości węgli, kalkuluje się praca bez żadnej regeneracji.

2) Tam, gdzie zużycie węgla jest większe, a zanieczyszcza się on mechanicznie w dużym stopniu, polecana jest dekantacja, w celu umożliwienia większego wyzyskania węgla. Przed każdą dekantacją, czy regeneracją, węgiel musi być dokładnie wysłodzony.



Rys. 32.

3) Lepsze oczyszczenie węgla, niż przez dekantację, osiąga się przez regenerację chemiczną, zapomocą kwasu solnego i ługu, wzgl. sody, przyczem poprzedzić ją musi dekantacja.

4) Cukrownie, chcące otrzymać wysoki efekt oczyszczenia soków zapomocą węgla, przy możliwie małem jego zużyciu, winny przeprowadzać termiczną regenerację węgla po regeneracji chemicznej.

STRESZCZENIE.

Według nowych danych literatury oraz według własnego doświadczenia C. L. C. autor podaje zwięzły zarys chemji i technologji stosowania węgli aktywowanych, omawiając kolejno:

1. Działanie węgla aktywowanego i wpływy, regulujące to działanie,
2. Sposoby produkowania węgli aktywowanych i węgle stosowane w cukrownictwie,
3. Ocenę i metody badania węgli aktywowanych,
4. Metody stosowania węgla w praktyce,
5. Ostatnio wprowadzone ulepszenia,
6. Oczyszczanie użytego węgla,
7. Stosowanie węgli w cukrowniach i rafinerjach.

Ingénieur J. ZALESKI.

Les charbons activés et leur emploi dans l'Industrie Sucrière.

Résumé.

En se basant sur les nouvelles données de la littérature et sur l'expérience du Laboratoire Central, l'auteur présente une description concise de la chimie et de la technologie de l'application des charbons activés. Les questions suivantes sont étudiées successivement:

1. L'effet d'un charbon activé et les facteurs influençant cet effet.
2. Les procédés de la fabrication des charbons activés et les charbons employés en sucrerie.
3. L'estimation et les méthodes d'essai des charbons activés.
4. Les modes de l'application pratique des charbons activés.
5. Les perfectionnements effectués dans les derniers temps.
6. Epuration des charbons épuisés.
7. Emploi des charbons activés dans les sucreries et dans les raffineries

---

LITERATURA.

1. A. Herzfeld. Z. V. Deutsch. Zuck. 75, 1925, str. 951.
2. J. Vašátko. Z. Cech. Rep. 9. 1927, str. 21, 45, 129, 221.
3. Honig. Kolloidchem. Beihefte 22. 1926, str. 401.
4. J. Fišer. Z. Cech. Rep. 8, 1926, str. 49, 57.
5. Sázavský ,, 9, 1927, str. 15.
6. Hage i Willaman. Ind. Eng. Chem. 8, 1927, str. 943.
7. Honig. D. Z. 50, 1925, str. 913.
8. Lundén. C. f. Z. 33, 1925, str. 1013.
9. Dědek i Langner. Z. Cech. Rep. 7, 1925, str. 1.
10. Sázavský. Z. Cech. Rep. 9, 1927, str. 412.
11. O. Kausch. Die akt. Kohle, ihre Herstellung u. Verwendung 1928 r.
12. R. Ostreyko. Gaz. Cukr. 16, 1900/901, str. 349.
13. O. Ruff. Z. angew. Ch. 38, 1925, str. 1164.
14. N. K. Chaney. Ind. Eng. Chem. 1919, str. 428.

15. Patent Ross. 22.6, 1900 i dalsze.
16. Honig. Chem. Zeit. 1928, str. 7.
17. Kolloidchem. Techn. von Liesegang. Steinkopff, Dresden.
18. W. Mecklenburg. Chem. Zeit. 1925, str. 429.
19. Van der. Zweet. C. Z. 34, 1926, str. 1119.
20. V. Edelstein Z. Cech. Rep. 9, 1929/30, str. 257.
21. K. Smoleński i Werkenthinówna. Gaz. Cukr. 62, 1928, str. 405.
22. K. Smoleński i Kozłowski. Gaz. Cukr. 67, 1930, str. 669.
23. Brodowski. Über Kolloide in der Melasse. Dresden, 1929.
24. J. Vašátko. Z. Cech. Rep. 9, 1929/30, str. 531.
25. Stanek i Pavlas. Z. Cech. Rep. 10, 1928/29, str. 493.
26. O. Wohryzek. Der gegenw. Stand der Anwend. von akt. Kohlen in der Zuck. Ind. (Tagesfr. H. 5, 1927).
27. O. Wohryzek. Chemie der Zuckerindustrie 1928, str. 603—634.
28. O. Blüh u. Nandor Stark. Die Adsorption.
29. K. Smoleński. Gaz. Cukr. 68, 1931, str. 309.
30. K. Žert. Jetziger Stand der Anwendung von Entfärbungskohlen in der Rübenzuckerindustrie, 1930 r..

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Lipiec 1931 r.

XIX

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Celity i ich zastosowanie w cukrownictwie*).

Wprowadzenie do przemysłu cukrowniczego węgli aktywowanych zwróciło uwagę techników cukrowniczych na inne, tańsze materjały adsorpcyjne, które przed laty próbowano stosować w cukrownictwie, lecz bez większego powodzenia. Należą tu, naprzykład: azbest[1], celuloza ziemia okrzemkowa. Materjały te obdarzone są mniejszą siłą adsorpcyjną, niż węgle aktywowane, i działaniu ich ulegają tylko cząstki grubiej rozproszone, a więc drobne zawiesiny i męty aż do bardzo subtelnych włącznie. Według poglądów, które dziś zyskują coraz bardziej na wziętości, usunięcie subtelnych mętów z roztworów cukrowych, przed gotowaniem ich na kryształ, a więc „odmęcenie" soku gęstego lub ulepu, prowadzi do otrzymania piękniejszego cukru. Jeżeli roztwór poddawany jest odbarwieniu węglami aktywowanemi lub węglem kostnym, to uprzednie usunięcie subtelnych mętów zwiększa efekt działania węgla i przedłuża czas jego służby, przenosząc bardziej ordynarną robotę, usunięcia grubszych cząstek, na tańszy materjał adsorpcyjny i pozostawiając węglowi tylko szlachetniejszą pracę zatrzymania silniej rozproszonych cząstek koloidalnych.

Przed kilku laty ukazały się na rynku amerykańskim nowe preparaty oczyszczonej ziemi okrzemkowej, pod ogólną nazwą „celitów". Produkuje je firma amerykańska „Johns Manville International Corporation" (New York City, 292 Madison Avenue[2]). Otrzymuje się je z ziemi okrzemkowej przez podwójną kalcynację: pierwszą — zwykłą i drugą — z dodaniem stapiających się soli alkaljów. Dzięki sposobowi przygotowania (przypominającemu sposób otrzymywania niektórych węgli aktywo-

---

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 387.

[1]) W cukrownictwie zagranicznem zaczynają znajdować zastosowanie cedzidła mechaniczne firmy Seitz-Werke w Kreuznach, w których cedzenie zachodzi przez warstwę filtracyjną, wytworzoną z masy azbestowej. Cedzidła te opisane były w Gaz. Cukr., t. **67**, 1930 r., str. 540, w artykule inż. St. Kowalewskiego „Wrażenia z Achemy".

[2]) Firma posiada przedstawicielstwa w Paryżu (Rue Martel, 15) i w Berlinie (Berlin NW7, Schadowstr. 2).

wanych) celity posiadają bardzo wysoki stopień porowatości (ok. 90%) i niski pozorny ciężar właściwy (0,20 — 0,25). Firma produkuje trzy gatunki: 1) najlepszy, o największej szybkości cedzenia, najbardziej czysty, o białem zabarwieniu, pod nazwą „Hyflo-Supercel", 2) nieco gorszy, o różowem zabarwieniu, „Standard-Supercel", i 3) zwykłą ziemię okrzemkową „Filter-Cel". Cena „Hyflo" wynosi: przy małych partjach, loco Hamburg ok. 78 złot. za 100 *kg*, w dużych partjach — ok. 58 zł. Przewóz i cło (dla cukrowni Dobrzelin) wyniósł 37,5 zł., tak iż 1 *kg* kosztował 1 zł. 16 gr. (w dużej partji — 96 gr.).

Pierwsze laboratoryjne próby zastosowania „Hyflo" C. L. C. wykonało w czerwcu r. ub. Cedzono roztwór odcieku o 60° *Bx* i zabarwieniu 195°St. na 100 *Bx*. Roztwór był bardzo mętny: 5 *gr* roztworu w 100 cm^3 dało w diafanometrze König'a — 31% mętności. Do roztworu dodano 0,2% Hyflo i cedzono na zimno, przez zwykłą serwetę, na laboratoryjnej błotniarce. Cedzenie zachodziło dostatecznie szybko: szybkość, przy ciśnieniu 2,5 — 3,0 *atm*, wynosiła ok. 5,5 hl/m^2 *godz*. Odcedzony roztwór był na oko zupełnie klarowny. Pomiary spektrofotometryczne roztworów: niecedzonego, cedzonego z Hyflo oraz cedzonego przez sączek membranowy, wykazały, że pochłanianie światła przez roztwór odcedzony z Hyflo było znacznie mniejsze, niż przez roztwór pierwotny, i takie samo, jak po odcedzeniu przez sączek membranowy, t. j. roztwór odcedzony z Hyflo był — praktycznie biorąc — zupełnie pozbawiony mętów. Zabarwienie roztworu (cedzonego przez membranowy sączek) pozostało bez zmiany.

Zachęceni tą wstępną próbą wykonaliśmy próbę fabryczną, na wielką skalę, w rafinerji Dobrzelińskiej, korzystając z uprzejmości p. adm. St. Grzybowskiego. „Hyflowaniu" podlegał ulep rafinadowy, przeznaczony do wyrobu rafinady lanej w głowach. Ulep ten po wyjściu z klarownicy cedzony jest normalnie przez zwykłe cedzidła mechaniczne, a następnie przez węgiel kostny. W czasie doświadczeń, które trwały bez przerwy ogółem 10 dni, część klarownic ulepowych otrzymywała Hyflo w ilości ok. 0,1% na klarowany cukier, reszta szła jak zwykle; stosunek hyflowanego ulepu do zwykłego był mniej więcej jak 1:3. Ulep hyflowany kierowany był na 1 cedzidło mechaniczne, zwykły—na 2 cedzidła. Woreczki w zwykłych cedzidłach musiały być zdejmowane i prane co 3—4 godziny, cedzidło z Hyflo pracowało 70 godz., aż do całkowitego zapełnienia osadem przestrzeni między ramami. Różnica w wyglądzie ulepu hyflowanego i zwykłego już na oko była rażąca: pierwszy był zupełnie przezroczysty, posiadał ogień, drugi był dość mętny. Po cedzidłach mechanicznych ulep hyflowany szedł na oddzielną baterję filtrów kostnych. Nawet po przejściu przez filtry kostne ulep hyflowany był bardziej „ognisty", aniżeli zwykły, który posiadał słabą opalizację. Filtry, pracujące na ulep hyflowany szły bez zmiany węgla 10 dni, te zaś, na które szedł zwykły ulep, musiały otrzymać świeży węgiel już po 7 dniach.

Ulepy hyflowane i zwykłe, po cedzidłach mechanicznych i po filtrach kostnych, systematycznie zbierane w postaci szeregu próbek przeciętnych, poddane zostały dokładnemu zbadaniu, w którem główną uwagę zwrócono na oznaczenie napięcia powierzchniowego i na pomiary spektrofotometryczne. We wszystkich próbkach po cedzidłach mechanicznych ulep hyflowany wykazał względne napięcie powierzchniowe σ_w o 7 — 8% wyższe, aniżeli ulep zwykły, co dobrze świadczy o usunięciu wraz z mętami substancyj powierzchniowo czynnych. Pomiary spektrofotometryczne udowodniły, że spółczynnik gaszenia światła ε (na 100 $Bx/100\ cm^3$) dla

ulepów po cedzidłach mechanicznych był dla hyflowanego (dla linji $\lambda = 480\ \mu\mu$) 2—3 razy mniejszy, niż dla ulepu zwykłego; po filtrach kostnych (dla tejże linji) ok. 2 razy mniejszy; dla innych linij stosunek dla ulepu hyflowanego był jeszcze korzystniejszy.

Na zasadzie tych badań doszliśmy do przekonania, że Hyflo posiada wielkie zalety, jako środek znakomicie pochłaniający najsubtelniejsze zawiesiny i męty i zwiększający efekt filtracji przez węgiel. Narówni z rafinerjami mógłby znaleźć zastosowanie także w fabrykacji surowej do cedzenia soku gęstego i klarówek. Cena Hyflo, aczkolwiek kilkakrotnie niższa niż węgli aktywowanych, wydaje nam się jednak zbyt wysoką, szczególniej przy stosowaniu w fabrykacji surowej. Robimy próby regeneracji i wielokrotnego stosowania Hyflo.

Obszerniejsze dane o zastosowaniu celitów w cukrowniach i rafinerjach podane zostały przez p. inż. M. Werkenthin na posiedzeniu Związku Kierowników Cukrowni w dniu 16 marca 1931 r. i zamieszczone są w pracy następnej (Nr. XX).

STRESZCZENIE.

Podane są krótkie wiadomości o próbach zastosowania „celitów" do cedzenia ulepów rafinerskich. Obszerniejsze sprawozdanie z tych prób podaje praca XX niniejszego zbioru.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

Les célites et leur emploi dans l'Industrie Sucrière.

Résumé.

On présente une brève communication sur des essais de l'application des „célites" à la filtration des sirops et des claircés de raffinerie. Une description plus détaillée de ces essais est donnée dans l'article XX du présent Recueil.

XX

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. M. WERKENTHIN.

O zastosowaniu celitów do filtracji w cukrowniach i rafinerjach.*)

Procesy oczyszczania soków buraczanych podczas fabrykacji cukru podzielić można zgrubsza na trzy kategorje: 1) oczyszczanie chemiczne, polegające na rozkładzie i strącaniu niecukrów soku buraczanego, 2) oczyszczanie mechaniczne, czyli usuwanie z soku osadów, zawiesin, ciał kleistych, krótko mówiąc, mechanicznych składników soku, i wreszcie 3) oczyszczanie adsorpcyjne, podczas którego substancje barwne i koloidalne, a także szereg soli pochłaniane zostają przez środki adsorbujące (węgiel kostny, węgle aktywowane). Artykuł niniejszy omawiać będzie sprawy, związane z mechanicznem oczyszczaniem soków cukrowniczych.

Celem mechanicznego oczyszczania soków jest nietylko usuwanie niecukrów i otrzymywanie lepszego kryształu konsumcyjnego, lecz również zabezpieczenie powierzchni ogrzewalnych, zwłaszcza wyparki, od tworzenia się na nich osadów i inkrustacyj, ułatwienie pracy węgli odbarwiających i t. d. Stosowanie węgli aktywowanych w cukrowniach i rafinerjach wymaga dobrego wstępnego oczyszczenia mechanicznego soków i ulepów. Zawiesiny i substancje kleiste soków zamulają węgiel, zalepiają jego powierzchnię, nie pozwalając na całkowite wyzyskanie jego zdolności adsorpcyjnej, wskutek czego zużycie i koszty węgla niepotrzebnie wzrastają.

Podczas zagęszczania soków, nawet najbardziej klarownych, zachodzi szereg zjawisk chemicznych i fizycznych, w których wyniku w soku gęstym powstają pewne ilości zawiesin i strątów koloidalnych, węglanu

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 751 i **69**, 1931 r., str. 1.

i siarczanu wapniowego i t. p. Podczas dalszego gotowania takiego mętnego soku gęstego na kryształ, zawiesiny adsorbowane są przez rosnące kryształy cukru i to w tem znaczniejszym stopniu, im więcej ich jest w soku gęstym, dając kryształ, zanieczyszczony w samem jądrze. Ciała postronne, wchodzące w skład kryształu, nie dają się usunąć podczas przebielania na wirówkach. Jak to wykazały wykonane przez nas badania[1]), zawartość popiołu nierozpuszczalnego w cukrach białych nierafinowanych wynosi ok. 20 — 30% popiołu ogólnego (przy ogólnej zawartości popiołu w tych cukrach ok. 0,025%), cukry zaś rafinowane nie zawierają popiołu nierozpuszczalnego. Cukry o większej zawartości zanieczyszczeń nierozpuszczalnych dają roztwory mętne lub opalizujące.

Podczas przerobu następnych rzutów zachodzi dalsze wytrącenie koloidów i soli, wywołane przez zagęszczanie produktów oraz przez usuwanie części cukru z roztworów. Ciągłe zawracanie produktów nieodmęconych bynajmniej nie wpływa dodatnio na usuwanie osadów i strątów z warsztatu. Zwłaszcza klarówki i odcieki, zawracane z „szarego" końca fabrykacji na II saturację lub do warnika I rzutu, winny być wolne od tych niecukrów, które, wpływając w stopniu znikomym na spółczynnik czystości, mogą jednak popsuć dobrą robotę, dokonaną na początku warsztatu cukrowniczego.

Mechaniczne oczyszczanie soków wykonywać można zapomocą filtracji lub też zapomocą przyrządów, pracujących na zasadach separatorów obrotowych (supercentryfuga Sharples). Na ostatnim sposobie mechanicznego oczyszczania zatrzymywać się nie będziemy.

Zwykłym środkiem filtracji soków i produktów cukrowniczych jest po pierwsze warstwa błota defeko-saturacyjnego, utworzona na tkaninie błotniarkowej, służącej jako podkład, po drugie — tkaniny filtracyjne. Normalne błoto saturacyjne, w którego skład wchodzi krystaliczny węglan wapniowy ($CaCO_3$), tworzy na tkaninie podtrzymującej porowaty plaster o drobnej zawiłej siatce kapilarnej, przez którą sok z łatwością przechodzi, pozostawiając w niej grubsze zawiesiny. Jako filtrację bardziej subtelną, której zadaniem jest zatrzymanie najdrobniejszych mętów i składników mechanicznych, stosuje się filtrację tkaninową.

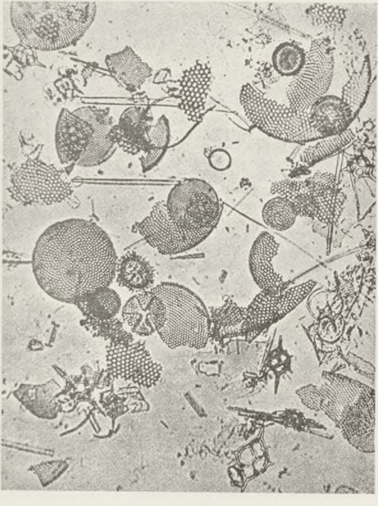
Niestety filtracja tkaninowa nie jest pozbawiona szeregu niedogodności. Osady i zawiesiny oraz substancje kleiste soku szybko zamulają, a nawet zalepiają powierzchnię tkaniny; warstwa lepkiego błota, tworząca się na woreczkach cedzidła, wkrótce przestaje przepuszczać cedzony sok z należytą szybkością, wskutek czego stają się konieczne częste zmiany i pranie woreczków, co pociąga za sobą znaczne zużycie tkaniny filtracyjnej i siły roboczej. Również i odmęcenie soków zapomocą tkaniny jest tylko względne, a soki i ulepy, otrzymywane po cedzeniu, nie są wolne od zanieczyszczeń mechanicznych.

W celu udoskonalenia filtracji mechanicznej próbowano zastąpić tkaninę przez inne materjały cedzące, jak naprz. piasek i celulozę. Do cedzenia soków przez piasek służyły filtry systemu Abrahama, do cedzenia przez celulozę — filtry systemu Perrin'a, lecz ani jedne, ani drugie nie znalazły szerszego zastosowania, prawdopodobnie z powodu kłopotliwego ich czyszczenia. Obecnie azbest usilnie zalecany jest, jako materjał fil-

[1]) Prof. K. Smoleński Działalność Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego w latach 1929 i 1930. Gaz. Cukr. **68**, 1931 r., str. 19.

trujący dla produktów cukrowniczych, specjalne filtry azbestowe konstruowane są przez firmę Seitz-Werke, Kreuznach, Nadrenja[1]).

Jeszcze w końcu zeszłego stulecia zaczęto stosować ziemię okrzemkową do celów cedzenia w cukrowniach. Środek ten, używany dawniej w stanie surowym, obecnie zaś — w stanie specjalnie przyrządzonych proszków, rozpowszechnia się coraz to bardziej w światowym przemyśle cukrowniczym.



Rys. 33.
Ziemia okrzemkowa, stosowana do celów filtracyjnych
(wg. Calvert'a).

Pod względem chemicznym czysta ziemia okrzemkowa jest to uwodniony bezpostaciowy dwutlenek krzemu, t. zw. krzemionka. Ziemia

[1]) Opis filtrów azbestowych znaleźć można w artykule P. Inż. S. Kowalewskiego p. t. „Wrażenia z Achemy", Gaz. Cukr. **67**, 1930 r., str. 540.

okrzemkowa jest minerałem pochodzenia roślinnego i przedstawia skamieniałe skupienia niezliczonego mnóstwa szkieletów jednokomórkowych roślinek wodnych — okrzemków (diatomów). Za życia roślinki te budują swój szkielet z krzemionki; po śmierci kolonje okrzemek opadają na dno wód i rozkładają się, przyczem ich szkielet krzemionkowy pozostaje. Z biegiem długich okresów czasu i wskutek mineralizacji kolonje okrzemek dały znajdywane obecnie pokłady ziemi okrzemkowej. Rodzajów okrzemków jest bardzo dużo, każdy rodzaj posiada szkielet o swoistej budowie. Dla interesujących nas celów filtracyjnych najlepiej nadają się ziemie okrzemkowe, składające się ze szkieletów porowatych, cienkich i lekkich, lecz mocnych, o dużej, płaskiej powierzchni. Jak widać z rysunku 33, szkielety tego rodzaju okrzemek posiadają bogatą subtelną sieć drobniutkich por.

Eksploatacja pokładów ziemi okrzemkowej na skalę przemysłową zapoczątkowana była przez Niemcy; obecnie Stany Zjednoczone Am. Półn. zajmują stanowisko przodujące. Pokłady ziemi okrzemkowej w Stanach Zjedn. są bardzo obfite i wysokiej jakości, zwłaszcza w Kalifornji (Lompoc). Do krajów, eksportujących nadmiar niezużytej na miejscu ziemi okrzemkowej, należą, prócz Stanów Zjedn., — Algier (ok. 8 000 tonn rocznie), Niemcy (od 4 do 6 000 tonn) i Francja. Polska nie posiada własnych nadających się do eksploatacji pokładów ziemi okrzemkowej[1]); według danych statystycznych Polska importowała w roku 1925 ok. 1 200 tonn ziemi okrzemkowej, w roku 1926 — zgórą 1 500 tonn.

Zastosowania ziemi okrzemkowej w przemyśle są bardzo liczne. Służy ona głównie do *filtracji* produktów cukrowniczych, tłuszczów jadalnych, smarów i tłuszczów technicznych, parafiny, nafty, ekstraktów, barwników i t. d., jako *środek izolacyjny* do palenisk, kotłów, pieców, przewodów parowych, pieców elektrycznych, lodowni, domów mieszkalnych, jako *domieszka do betonu* i t. d.

Ziemia okrzemkowa czyli diatomowa często nazywana jest też „kizelgurem". Ziemie okrzemkowe, rozpowszechnione w handlu, figurują najczęściej pod ogólną nazwą „celitu" lub „diatomitu". Poszczególne nazwy surowej i preparowanej ziemi okrzemkowej są najróżnorodniejsze, jak naprz.: Filter-Cel, Tri-o-lite, Sil-o-cel, Supercel i t. d. Nazwy te maskują zupełnie pochodzenie i skład danego materjału.

Celity odróżniać należy od „ceolitów", produktów wietrzenia skał; „ceolity" są to glinokrzemiany czyli sole kwasów glinokrzemowych, przeważnie potasowe, sodowe i wapniowe; kationy związków powyższych mogą ulegać wzajemnej wymianie, co ma wielkie znaczenie dla mineralnego składu gleb; „ceolity" stosowano dawniej do zmiękczania wody, dziś używa się permutytu, środka preparowanego, o składzie zbliżonym do „ceolitów".

Od ziemi okrzemkowej odróżniać należy szereg środków mineralnych, adsorbujących (odbarwiających) lub cedzących, stosowanych w przemyśle w stanie naturalnym lub aktywowanym. Z tych środków najlepiej znane są: a) *ziemia „Fuller'a"*, rodzaj gliny o wyraźnych własnościach adsorpcyjnych, b) *boksyt*, składający się głównie z uwodnionego tlenku glinu, krzemionka zaś stanowi zanieczyszczenie tego minerału, c) *bentonit*, koloidalny glinokrzemian pochodzenia wulkanicznego, d) *gel krzemionki* o wzorze $SiO_2 + nH_2O$ i o znacznym stopniu porowatości, fabrykowany obecnie na coraz to większą skalę i znajdujący coraz to szersze zastosowanie, jako doskonały adsorbent. Sposoby fabrykacji gelu krzemionkowego, na które istnieje cały szereg patentów, polegają na elektroosmozie lub też na strącaniu gelu krzemionkowego z roztworu krzemianu sodowego. Strącenie uskutecznia

[1]) Według informacyj P. Prof. J. Morozewicza.

się zapomocą kwasu solnego; otrzymany gel przemywa się i suszy do pewnej zawartości wody (od 2 do 10%). Siła adsorpcyjna i porowatość gelu krzemionkowego zależą od stopnia jego wysuszenia.

W pokładach ziemia okrzemkowa bywa zanieczyszczona przez domieszki postronne, wpływające na zmniejszenie jej wartości, jako środka filtracyjnego. Najbardziej niepożądanemi zanieczyszczeniami są te, które są rozpuszczalne w cedzonych cieczach, a następnie glina, która w znacznym stopniu obniża szybkość cedzenia, wreszcie substancje organiczne. Mniej szkodliwą dla produktów cukrowniczych jest obecność tlenków żelaza, węglanów wapniowych i magnezowych oraz piasku. Jednym ze wskaźników, według których sądzić można o ilości i rodzaju zanieczyszczeń, jest barwa ziemi okrzemkowej: czysta ziemia okrzemkowa jest biała, zanieczyszczona gliną — szarawa lub żółtawa, mchem lub torfem — brunatna lub zielonkawa.

Przygotowanie ziemi okrzemkowej do użytku polega na jej oczyszczeniu, wysuszeniu i zmieleniu. Oczyszczanie polega na usuwaniu piasku i gliny, najczęściej przez dekantację, przyczem piasek osiada na dnie, glina pozostaje u góry, ziemia okrzemkowa zaś — pośrodku. Substancje organiczne usuwane są przez wypalanie (w temp. do 800°), żelazo — przez przemywanie kwasem i wodą. Ziemia okrzemkowa suszy się na powietrzu lub zapomocą gazów spalinowych, otrzymywanych przy wypalaniu substancyj organicznych. Mielenie ziemi okrzemkowej wymaga bacznej kontroli i zasadniczo ma na celu rozdzielenie ziemi okrzemkowej na poszczególne okrzemki. Zmielenie, posunięte zbyt daleko, daje nie proszek, a zbity niecedzący pył o dużym ciężarze właściwym (pozornym). Segregacja sproszkowanej ziemi okrzemkowej według wielkości cząsteczek uskutecznia się zapomocą łapaczów i cyklonów; przesiewanie przez sita jest rzeczą prawie niemożliwą ze względu na lekkość i małą sypkość proszku okrzemkowego.

W ten sposób przygotowana ziemia okrzemkowa stosowana była doniedawna w cukrowniach do celów filtracyjnych, między innemi w Ameryce pod nazwą Filter-Cel'u. Zauważono jednak, że poddana pewnym procesom, a mianowicie kalcynacji, ziemia okrzemkowa staje się lepszym środkiem cedzącym pod względem łatwości i szybkości cedzenia, aniżeli „surowy" Filter-Cel. Towarzystwa amerykańskie, eksploatujące pokłady ziemi okrzemkowej, posiadają szereg patentów na sposoby fabrykacji specjalnych celitów filtracyjnych. Sposoby te polegają na parokrotnej kalcynacji ziemi okrzemkowej w temp. ok. 1 000°; czasami przed kalcynacją dodaje się do ziemi okrzemkowej parę procentów łatwo stapiającej się soli sodowej, naprz. *Na Cl*. W ten sposób preparowane są dwa nowe środki filtracyjne, a mianowicie: *Hyflo-Supercel*[1]), śnieżno-biały proszek, droższy, i *Standard-Supercel*, żółto-różowy proszek, tańszy. Celity powyższe produkowane są i dostarczane na rynek wszechświatowy przez firmę Johns Manville Corporation w New York'u[2]).

Skład Hyflo i Standard-Supercel'u, zbadany przez Honig'a i Kreke[3]), okazał się następujący:

---

[1]) „Hyflo" jest to, przypuszczalnie, skrót słów „high flow" czyli „wysoki, szybki prąd".

[2]) Adres: 292, Madison Avenue, New York City. Adres przedstawicielstwa w Berlinie: Berlin NW 7, Schadowstrasse 2.

[3]) Odnośna praca podana jest w spisie literatury w końcu artykułu niniejszego.

		Hyflo-Supercel.	Standard-Supercel.
Strata przy żarzeniu minus wilgoć:		0.10	0.41
Wilgoć 105°		0.16	1.13
Popiół		99.74	98.56
Części nierozp. w *HCl*		98.70	97.11
Rozpuszczalnego (w *HCl*)	SiO_2	0.13	0.27
,, ,,	Fe_2O_3	0.23	0.54
,, ,,	Al_2O_3	niema	niema
Ogólna zawartość Fe_2O_3		0.97	0.89
,, ,, Al_2O_3		3.03	3.06

Własności ziemi okrzemkowej są następujące:

Ciężar właściwy rzeczywisty wynosi ok. 2,1 — 2,2, bliski więc jest ciężaru właściwego czystej krzemionki. Ciężar właściwy pozorny waha się w szerokich granicach, zależnie od stopnia zmielenia i ubicia. Dla suchej sproszkowanej, swobodnie nasypanej ziemi okrzemkowej ciężar właściwy pozorny wynosi ok. 0,115, dla Hyflo-Supercel'u — ok. 0,268, dla Standard-Supercel'u — ok. 0,180. Porowatość ziemi okrzemkowej, obliczona na zasadzie danych powyższych, wynosi ok. 90%, jest więc bardzo wielka.

Średnica cząsteczek ziemi okrzemkowej, względnie najdłuższy ich wymiar, waha się od 1 do 100 mikronów i wynosi ok. 25 mikronów dla najczęściej stosowanych gatunków. Przesiewanie ziemi okrzemkowej (zawieszonej w wodzie) daje ok. 23% na sitach od Nr. 30 do Nr. 300, resztę na sicie Nr. 500.

Małe przewodnictwo cieplne ziemi okrzemkowej wykorzystywane jest na szeroką skalę do celów izolacyjnych. Przewodnictwo cieplne okrzemkowych materjałów izolacyjnych zależy od stopnia ubicia ziemi okrzemkowej, czyli od zawartości w niej powietrza, lub też — od rodzaju środka wiążącego masę okrzemkową i nadającego jej plastyczność.

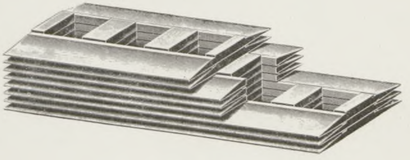
Temperatura topnienia zupełnie czystej ziemi okrzemkowej winna być bliska 1 600° (jak dla czystej krzemionki). Naturalne ziemie okrzemkowe, zawierające zawsze pewne ilości zanieczyszczeń, topią się w temperaturach niższych, a mianowicie w granicach od 800° do 1 200°.

Ziemia okrzemkowa jest słabym adsorbentem, dlatego też przez samo tylko *wymieszanie* roztworu z ziemią okrzemkową osiąga się znikomo małe odbarwienie i pochłonięcie koloidów. Natomiast *filtracyjne* własności ziemi okrzemkowej są tak wybitne, że jest ona w stanie zatrzymać słabiej rozproszone barwniki i koloidy z *cedzonego* przez nią roztworu; po cedzeniu produktów cukrowniczych przez celity obserwuje się dość znaczne zmniejszenie zawartości koloidów w tych produktach (wzrost napięcia powierzchniowego), a nawet pewne odbarwienie. Czynione były liczne próby zwiększenia adsorpcyjnych własności celitów, mianowicie: mieszaniny ziemi okrzemkowej z melasem, z trocinami, ze skrobią zwęglane były bez dostępu powietrza; próbowano strącać gel krzemionkowy w porach okrzemek; jednakże dotychczas nie otrzymano wyników zadowalających. W celu połączenia wstępnego cedzenia mechanicznego z cedzeniem odbarwiającem w jedną czynność, próbowano stosować mieszaniny celitów z węglami aktywowanemi; jednakże oddzielne wykonywanie tych manipulacyj daje narazie lepsze wyniki.

Ziemia okrzemkowa, jako subtelny środek filtracyjny, winna zatrzymywać drobnoustroje, obecne w sokach cukrowniczych. Badania (Kopeloff, Owen, Calvert) nad cedzeniem surowego soku trzcinowego

i roztworów cukru surowego przez Filter-Cel wykazały, że ziemia okrzemkowa zatrzymuje przeciętnie od 99.7% do 100% pierwotnej liczby drobnoustrojów, podczas gdy tkanina bawełniana — tylko ok. 75%.

Do soków i produktów cukrowniczych celity dodawane są w postaci suchej lub też w postaci zawiesiny w wodzie lub w soku; stosowanie zawiesiny gwarantuje lepsze wymieszanie celitu z cedzonym produktem. Zawiesina winna zawierać ok. 100 — 150 *gr* celitu na każdy litr. Do przygotowywania zawiesiny celitowej winno być ustawione specjalne mieszadełko, do dawkowania — mierniczek.



Rys. 34.
Konstrukcja metafiltru.

Celit dodawany jest do zbiornika soku, ewent. do klarownicy lub do specjalnego mieszadła, z których sok, wzgl. klarówka idzie na błotniarki lub na cedzidła mechaniczne. Oba przyrządy bywają stosowane do filtracji celitowej — błotniarki dają możność wytworzenia grubszej warstwy celitowej i łatwiejszego wysłodzenia błota, natomiast cedzidła mechaniczne dają lepiej odcedzone soki, gdyż pracują pod mniejszem i bardziej równomiernem ciśnieniem. W cukrowniach i rafinerjach amerykańskich do cedzenia przez celity stosowane są błotniarki typu „Sweetland", wygodne z tego względu, że usuwanie błota celitowego nie wymaga siły roboczej, a uskutecznia się przez zastosowanie silnego prądu wody.



Rys. 35.
Przekrój przez metafiltr.

Wspomnieć tu należy o tak zw. „metafiltrach", które znajdują szerokie zastosowanie do filtracji celitowej. Filtry te są wynalazkiem lat ostatnich[1]). Są to filtry *beztkaninowe*, składające się ze znacznej liczby pasków żelaznych, bądź miedzianych, bądź ebonitowych i t. d. Paski ścięte są z boków na ukos, pośrodku zaś posiadają wystające żeberka i otwory i nałożone są jeden na drugi w ten sposób, że tworzą płaskie, zwężające się ku jednej stronie kanaliki, zakończone (ze strony wąskiej) szczelinami o szerokości ok. 1/100 — do 3/100 *mm* i mniejszej.

[1]) Konstruowane są przez firmę: Metafilters (1929) Ltd., Belgrave Works, Hounslow, Middlesex, Anglja.

Cedzona ciecz, ewent. wymieszana z celitem, wchodzi pod ciśnieniem do szerokiej strony kanalików, wychodzi przez szczelinę zupełnie klarowna i spływa przez środkowe otwory; celit zostaje zatrzymany w kanalikach i tworzy warstwę cedzącą dla następnych porcyj cieczy. Zasada konstrukcji i działania „metafiltrów" widoczna jest z rys. 34 i 35. Przez zmianę kierunku ciśnienia, t. j. przez nadanie mu kierunku od wąskiej strony kanalika ku szerokiej, usunąć można błoto i w ten sposób oczyścić filtr. W przypadku znaczniejszego zanieczyszczenia filtr może być rozebrany i paski oczyszczone. Filtry takie są, podobno, bardzo trwałe. Stosowane są one do cedzenia wody, alkoholu, piwa i t. d. Obecnie czynione są próby zastosowania ich do cedzenia soków cukrowniczych.

Tkaniny, stosowane na błotniarkach i cedzidłach mechanicznych do filtracji celitowej, winny być dostatecznie ścisłe, aby nie przepuszczały cząsteczek celitu. Jak stwierdziliśmy, do celu tego nadaje się jutowa tkanina błotniarkowa; lepiej jednakże używać jest bardziej ścisłą tkaninę, jaką jest tkanina bawełniana, stosowana do cedzideł mechanicznych.

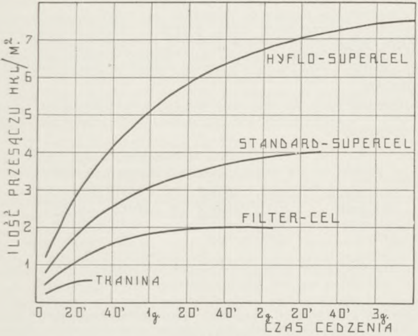
Sposób stosowania celitów analogiczny jest do sposobu warstwowo-mieszadłowego czyli kombinowanego, stosowanego dla węgli aktywowanych. Na błotniarkę lub cedzidło, przybrane świeżą tkaniną, puszcza się niewielką ilość soku o względnie dużej zawartości celitu, a mianowicie: ilość soku winna być ok. 1½ raza większa od pojemności błotniarki; celit stosuje się w ilości 0,25 *kg* na każdy 1 metr kwadratowy powierzchni cedzącej. Na tkaninie tworzy się pierwotna, grubsza warstwa celitu, o grubości ok. 1 *mm*, która zabezpiecza tkaninę od zalepienia przez zawiesiny i substancje kleiste soku i spełnia właściwą funkcję cedzenia; tkanina przytem służy jedynie za podkład, podtrzymujący warstwę celitu. Nabicie cedzidła lub błotniarki warstwą pierwotną winno być wykonane ostrożnie, pod ciśnieniem, nieprzewyższającem 1 atm., celit winien być rozłożony równomiernie na powierzchni tkaniny.

Przez dodawanie do następnych porcyj cedzonego soku niewielkich dawek celitu, powierzchnia warstwy pierwotnej zostaje odświeżana i nie ulega zamuleniu. Baczną uwagę należy zwracać na całość tkanin i uszczelnień; pierwsze mętne porcje soku należy zawracać. Prawidłowe i równomierne dawkowanie celitu oraz dobre jego wymieszanie z cedzonym produktem są warunkami, koniecznemi dla możliwie oszczędnego a skutecznego stosowania celitów, o czem mieliśmy możność przekonać się osobiście.

Czas pracy cedzidła lub błotniarki trwa do zupełnego prawie zapełnienia przestrzeni między ramami błotem celitowem. Czas pracy cedzidła celitowego jest kilkakrotnie dłuższy od czasu pracy zwykłego cedzidła tkaninowego, wskutek czego woreczki są rzadziej zmieniane i prane, co zmniejsza ilość pracy i zużycie tkaniny. Jednakże wyjmowanie ram i oczyszczanie woreczków wymaga większego wysiłku, gdyż woreczki oblepione są względnie grubą warstwą błota.

Stosowanie celitów, jako środków cedzących, ma na celu *zwiększenie szybkości cedzenia* i *przedłużenie* jego okresu, w porównaniu z cedzeniem przez zwykłą tkaninę filtracyjną, oraz osiągnięcie *zupełnego odmęcenia* i *mechanicznego oczyszczenia* produktów cedzonych. Szybkość cedzenia i stopień odmęcenia zależą przedewszystkiem od gatunku celitu. Najbardziej rozpowszechnione gatunki celitów filtracyjnych, porównane między sobą, wykazują różnice następujące: Hyflo-Supercel — kalcynowana ziemia okrzemkowa — o cząsteczkach największych, daje mało zbitą, bardzo porowatą warstwę cedzącą, przez którą soki i ulepy przechodzą z największą szybkością; Filter-Cel zaś — naturalna ziemia okrzemkowa — o cząsteczkach drobniejszych, daje bardziej ścisłe, mniej przepuszczalne warstwy. Standard-Supercel posiada własności pośrednie.

Hyflo, zastosowany w mniejszych nawet ilościach od Filter-Cel'u, w większym od niego stopniu przyśpiesza cedzenie. Na wykresie rys. 36 zestawione są względne ilości przesączu, otrzymane w jednakowych okresach czasu przy cedzeniu typowego roztworu przez jednakowe ilości celitów powyższych oraz przez samą tylko tkaninę filtracyjną.



Rys. 36.
Ilości przesączu, otrzymane przy cedzeniu typowego roztworu przez jednakowe ilości celitów i samą tylko tkaninę. (Wg. Calvert'a).

Co się tyczy stopnia odmęcenia, to zmniejsza się on ze wzrostem wielkości cząsteczek celitu i największy jest dla Filter-Cel'u. Odmęcenie zapomocą Hyflo przewyższa jednak w znacznym stopniu odmęcenie przez tkaninę; nawet najbardziej mętne, zanieczyszczone klarówki i odcieki stają się zupełnie przezroczyste i „ogniste" po cedzeniu przez Hyflo, co niejednokrotnie mieliśmy sposobność stwierdzić osobiście. Z powyższej własności Hyflo między innemi coraz to częściej korzystają laboratorja cukrownicze w celu otrzymywania roztworów, pozbawionych mętów i przeznaczonych do badań, związanych z oznaczaniem stopnia zabarwienia.

Szereg innych czynników wpływa również na przebieg filtracji celitowej. Zwiększenie dawki celitu zwiększa, do pewnych tylko granic, szybkość cedzenia. Im większa jest lepkość roztworu, t. j. im niższa jest jego temperatura lub im wyższy Brix, tem wolniej roztwór się cedzi, — a zatem cedzenie produktów cukrowniczych przez celity winno być prowadzone w możliwie wysokiej temperaturze, nieprzekraczającej jednak 80° — 90°, ze względu na rozkład cukru. Co się tyczy gęstości cedzonych roztworów, to jest ona zależna od warunków fabrycznych i właściwa

poszczególnym produktom; przez Hyflo dobrze się cedzą roztwory nawet bardzo gęste, naprz. ulepy o gęstości 66 — 67 *Bx* (temp. 75° — 80°). Szybkość cedzenia wzrasta ze wzrostem ciśnienia, lecz nie proporcjonalnie do niego.

W cukrowniach, przerabiających trzcinę cukrową, czynione są próby cedzenia zagrzanego soku surowego przez celity w celu wstępnego jego oczyszczenia. Do soków trzcinowych zdefekowanych lub odsaturowanych, idących na błotniarki, dodawane są celity w celu spotęgowania własności filtracyjnych błota, przyczem dawka wapna zostaje jednocześnie zmniejszona. Podczas przerobu buraków zepsutych, kiedy błoto jest maziste i źle przepuszcza sok, byłoby wskazanem dodawać do soku odsaturowanego celit świeży lub użyty poprzednio na innej stacji cukrowni.

Na poszczególnych stacjach cukrowni zalecane są następujące dawki Hyflo-Supercel'u, wielkość których zależy od jakości produktu i od warunków miejscowych:

Produkt	Dawka Hyflo-Supercel'u w %% na buraki	Dawka Hyflo-Supercel'u w %% na produkt
Sok rzadki	0.005 — 0.009	0.004 — 0.007
Sok gęsty	0.005 — 0.012	0.02 — 0.048
Klarówki	0.005 — 0.012	0.08 — 0.018
Odcieki	0.005 — 0.01	0.05 — 0.1

W rafinerji — 0.05 — 0.1 % na sklarowany cukier.

Cedzenie celitowe byłoby najbardziej pożądanem i korzystnem dla stacyj cedzenia soku gęstego i klarówek. Również korzystnem z punktu widzenia technicznego byłoby zastosowanie celitów do cedzenia wstępnego, poprzedzającego filtrację przez węgle odbarwiające, które zwykle spełniać muszą podwójną funkcję filtracji mechanicznej i adsorpcji. Zastąpienie części węgla przez filtrację celitową uzależnione musi być od kalkulacji, uwzględniającej ilości i ceny stosowanego węgla.

Hyflo-Supercel mógłby być przepuszczany wraz z sokiem przez wyparkę, jak węgle aktywowane, w celu osłabienia wzrostu zabarwienia, ewent. w celu zmniejszenia stopnia zarastania powierzchni ogrzewalnych. Pewne próby czynione są już w tym kierunku. Staněk i Pavlas zagęszczali sok (próba laboratoryjna) od 15° *Bx* do 60° *Bx* z dodaniem 0,02% do 0,05% ziemi okrzemkowej; wzrost zabarwienia okazał się nieco mniejszy, aniżeli podczas zagęszczania soku bez dodania ziemi okrzemkowej. Sylmans i v. d. Linden wykonali próby fabryczne nad sokami trzcinowemi, do których dodawali 0,02% Hyflo na subst. suchą soku. Ilość osadu w wyparce wprawdzie bardzo mało się zmniejszyła, lecz stał się on luźniejszy i łatwo usuwalny. Na podstawie bliższego zbadania osadów tych, autorowie wymienieni przychodzą do wniosku, że Hyflo sprzyja wydzieleniu się, w postaci osadu, krzemionki, zawartej w sokach w stanie rozpuszczonym.

Należałoby również przekonać się o tem, czy podczas zagęszczania soków cukrowniczych na wyparce nie zachodzi rozpuszczanie się celitów w sokach. Honig i Kreke gotowali 20 *Bx*-owy roztwór cukru w ciągu 5 min. z 5-oma procentami celitu i otrzymali wyniki następujące:

Zawartość popiołu na 100 *Bx*.

Pierwotny roztwór cukru	0.10
Po gotowaniu z Hyflo-Supercelem	0.21
,, ,, ze Standard-Supercelem . . .	0.12
,, ,, z niemiecką ziemią okrz. . .	0.21

przytem okazało się, że do roztworu przeszedł głównie węglan sodowy.

Opisane wyżej próby nie dają jednak wyraźnej odpowiedzi na pytanie, czy stosowanie celitów na wyparce jest korzystne i wskazane. Próby fabryczne, wykonane przez nas, nie wykazały wzrostu zawartości popiołu po dłuższem ogrzewaniu ulepów rafinadowych z Hyflo-Supercel'em. Ulepy o gęstości 65°—67° *Bx* ogrzewane były z 0,1% Hyflo na subst. suchą ulepu w temperaturze ok. 80°; zawartość popiołu w ulepach oznaczana była metodą przewodnictwa elektrycznego.

W przypadku stosowania zwykłych błotniarek do filtracji celitowej, wysłodzenie błota nie przedstawia trudności. W celu wysłodzenia błota, otrzymanego na cedzidłach mechanicznych lub na filtrach typu Sweetland, należałoby wymieszać je z wodą i wysłodzić na zwykłych błotniarkach. Błoto, otrzymane przy cedzeniu produktów wyższej jakości, może być zastosowane do cedzenia produktów niższych. Próbowano różnych sposobów oczyszczania i regeneracji zużytych celitów; jeden z nich polegał na dekantowaniu błota, inny—na suszeniu, mieleniu i kalcynowaniu błota (temp. ok. 1 000°), bez dostępu lub z dostępem powietrza, przyczem zanieczyszczenia organiczne ulegały zwęgleniu, względnie spaleniu, i t. p. Stała regeneracja Hyflo prowadzona jest jedynie przez 3 duże rafinerje amerykańskie, zużywające znaczne ilości Hyflo; zużyte Hyflo kalcynuje się w specjalnych piecach obrotowych. W mniejszych cukrowniach regeneracja celitów byłaby nieopłacalna. Błoto celitowe możnaby zbywać jako materjał na izolację.

W maju 1930 r. berlińskie przedstawicielstwo Johns Manville Corporation zwróciło się do nas z propozycją przeprowadzenia pokazowej próby cedzenia z Hyflo-Supercelem. Próba przeprowadzona była w Centr. Lab. Cukr. w obecności przedstawiciela z Berlina — P. Sieg'a i przedstawiciela z Ameryki — P. Young'a.

Do próby zastosowano błotniarkę o wymiarach ram 210 × 210 *mm*, znajdującą się w Centr. Labor. Cukrown. Błotniarka zaopatrzona jest w pompę ręczną i w manometr. Do błotniarki wstawiono jedną ramę o grubości 20 *mm*, przybrano ją zwykłą tkaniną jutową; powierzchnia cedząca wynosiła 0,088 m^2. Próbę z Hyflo wykonano na odcieku o *Bx* 60,3° i czystości 79,9. Odcieku nie grzano, temperatura cedzonego odcieku podczas próby wynosiła 25°.

Celem próby było zbadanie szybkości cedzenia przez Hyflo i wpływu Hyflo na jakość cedzonego przezeń odcieku.

Hyflo dodano do odcieku w ilości stosunkowo bardzo dużej, a mianowicie: na wytworzenie warstwy pierwotnej użyto 0,57 *kg* na 1 m^2 powierzchni cedzącej, a nie 0,25 *kg*, jak jest polecane; do odświeżania warstwy dodano do odcieku 0,2% Hyflo na jego wagę. Była to próba pierwsza, z odciekiem zimnym o niskiej czystości, nie szczędziliśmy więc Hyflo. Po dojściu ciśnienia na błotniarce do 3 *atm*, co miało miejsce po upływie ok. 10 min. cedzenia, starano się utrzymać ciśnienie na tym poziomie.

Po upływie 3 minut, w ciągu których cedzony odciek był jeszcze mętny, zaczęto zbierać odciek, notując co minuta liczbę przecedzonych litrów. Wszystkiego przecedzono 22,5 litra odcieku, cedzenie trwało 25 min. Szybkości cedzenia były następujące:

Czas cedzenia	Szybkość cedzenia w *hl/m², godz.* liczona od początku cedzenia	liczona za dany okres
5 min.	12.96	12.96
10.5 ,,	9.09	5.59
15 ,,	7.96	5.32
20 ,,	6.82	3.41
25 ,,	6.14	3.41

Wyliczenie, na podstawie najmniejszej z podanych wyżej liczb, szybkości, z którą odciek cedziłby się w temp. nie 25°, lecz 80°, t. j. w warunkach, bliskich do fabrycznych, daje wartość ok. 12 *hl/m² godz.* Po skończonej próbie warstwa błota hyflowego oddzieliła się bardzo łatwo, pozostawiając czystą tkaninę.

W celu porównania efektów cedzenia przez warstwę Hyflo na tkaninie i przez samą tkaninę, przepuszczono jeszcze porcję odcieku bez dodatku Hyflo przez błotniarkę, przybraną czystą tkaniną.

Zebrane przeciętne próbki odcieków, cedzonych z Hyflo i bez niego, zbadano i oznaczono w nich *Bx*, czystość, *pH*, zawartość popiołu rozpuszczalnego, zabarwienie barwomierzem Stammer'a i krzywe spektrofotometryczne. Otrzymane wyniki podane są w następującem zestawieniu oraz na wykresie rys. 37.

Odciek o *Bx* — 60.3, *Q* — 79.9

	pH	Popiół rozp.	Zabarw. Stam.
Odciek pierwotny	8.0	3.775	195.2
,, cedzony przez tkaninę	8.0	3.754	190.8
,, cedzony przez Hyflo, próbka a.	8.0	3.721	192.1
,, ,, ,, ,, próbka b.	8.0	3.715	189.2

Oznaczenia napięcia powierzchniowego nie wykonano ze względu na lekkie zanieczyszczenie pompy ręcznej naftą.

Wnioski, które poczynić można na podstawie wyników powyższych, są następujące: Przy cedzeniu przez Hyflo w *warunkach,* w których *wykonana była próba:*

1. *Bx*, czystość i *pH* odcieku pozostały bez zmiany.
2. Zawartość popiołu rozpuszczalnego pozostała prawie bez zmiany.
3. Zabarwienie, oznaczone barwomierzem Stammer'a (po przesączeniu próbek przez sączek membranowy), nie zmieniło się prawie wcale.

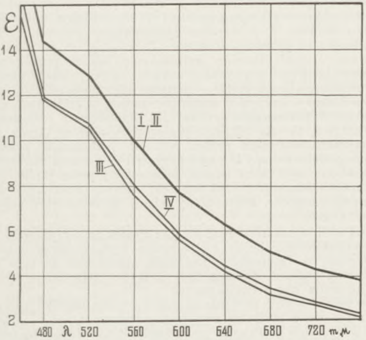
Powyższe wnioski świadczą o tem, że Hyflo jest słabym adsorbentem.

4. Mętność odcieku, przecedzonego przez samą tylko tkaninę, nie zmieniła się wcale. Mętność odcieku, przecedzonego przez Hyflo, zmniejszyła się w znacznym stopniu; odciek, otrzymany po Hyflo, był praktycznie zupełnie klarowny. Widoczne to jest z położenia krzywych spektrofotometrycznych na rys. 37.

Zagadnienia zabarwienia i mętności z punktu widzenia spektrofotometrji należy rozumieć w sposób następujący: każdy zabarwiony roztwór przepuszcza promienie światła, składające się na jego zabarwienie, pochłania zaś promienie dopełniające do światła białego, naprz. roztwór żółty, oświetlony światłem białem, przepuszcza zasadniczo promienie żółte, pozostałe zaś, przeważnie niebieskie, pochłania. Poza tem, im intensywniej zabarwiony jest roztwór, tem większy będzie stopień pochłaniania promieni, czyli spółczynnik gaszenia światła ε, który określa się ze wzoru:

$$I_p = I_o \times 10^{-\varepsilon}$$

gdzie I_o oznacza intensywność promieni przed wejściem do roztworu, I_p — po przejściu przez niego. Wartość spółczynników gaszenia ε dla roztworów cukrowych oblicza się zwykle na 100 *gr* subst. suchej w 100 cm^3 roztworu, przy warstwie roztworu grubości 1 centymetr.



Rys. 37.

Krzywe spektrofotometryczne: I i II — dla odcieku pierwotnego i przecedzonego przez samą tylko tkaninę filtracyjną, III — dla odcieku, przecedzonego przez Hyflo, IV — dla odcieku, przecedzonego przez sączek membranowy.

Jeżeli roztwór oświetlać kolejno promieniami z różnych części widma, t. j. o różnej długości fali (spektrofotometr), to każdy z tych promieni niejednakowo pochłaniany będzie przez roztwór i spółczynnik gaszenia dla każdego promienia będzie inny. Odkładając kolejno długości fal świetlnych jako odcięte, odpowiednie zaś spółczynniki gaszenia jako rzędne, otrzymuje się krzywą spektrofotometryczną dla badanego roztworu. Kształt krzywej daje możność sądzenia o charakterze zabarwienia: roztwory o barwie, składającej się z różnych odcieni żółtego koloru, mają spółczynniki gaszenia niższe dla fal żółtych, wyższe zaś dla fal pozostałych (niebieskich), — dla roztworów niebieskich rzecz ma się odwrotnie. Wartość liczbowa spółczynników gaszenia daje możność sądzenia o większej lub mniejszej intensywności tych składników zabarwienia, które odpowiadają poszczególnym długościom fal.

Promienie światła pochłaniane są nietylko przez barwne składniki, znajdujące się w roztworze w stanie rozpuszczonym, ale również przez męty i substancje rozproszone, i to tem silniej, im więcej ich jest w roztworze. W zabarwionych roztworach przezroczystych na wielkość spółczynnika gaszenia wpływa wyłącznie zabarwienie, w roztworach zabarwionych mętnych — suma zabarwienia i mętności. Roztwory, przesączone przez sączek membranowy, uważamy za praktycznie zupełnie klarowne, przyczem sączek membranowy nie zatrzymuje składników barwnych, znajdujących się w roztworze w stanie rozpuszczonym. A zatem różnica spółczynników gaszenia dla roztworu mętnego i dla tego samego roztworu po jego przesączeniu przez sączek membranowy sądzić pozwala o stopniu mętności.

Na wykresie dwóch krzywych spektrofotometrycznych, z których jedna odpowiada roztworowi niesączonemu, — druga zaś — sączonemu przez sączek membranowy, odcinki rzędnych, znajdujące się między obydwiema krzywemi, odpowiadają gaszeniu światła przez męty.

Krzywa spektrofotometryczna I, rys. 37, dla odcieku pierwotnego zlewa się na wykresie z krzywą spektrof. II dla odcieku, cedzonego przez samą tylko tkaninę, t. j. wartości spółczyników gaszenia tych dwóch próbek odcieku są prawie jednakowe. To znaczy, że podczas cedzenia przez tkaninę (zwykłą tkaninę błotniarkową) odciek prawie wcale nie uległ odmęceniu. Przez porównanie wartości spółczynników gaszenia dla odcieku, cedzonego przez Hyflo — krzywa III, z wartościami ε dla odcieku pierwotnego — krzywa I, stwierdzić można, że Hyflo usuwa znaczną ilość mętów. Z porównania krzywej III dla odcieku, cedzonego przez Hyflo, i krzywej IV dla odcieku, przesączonego przez sączek membranowy (przyczem wszystkie próbki odcieku, przesączone przez sączek membranowy, dały jedną i tę samą krzywą IV, a zatem zabarwienie ich było jednakowe), wynika, że odciek, przecedzony przez Hyflo, był praktycznie zupełnie klarowny. Stąd wniosek: *cedzenie przez Hyflo daje produkty zupełnie odmęcone*. Przecedzony odciek posiadał silny połysk czyli tak zwany „ogień”.

Sprawą celitów zainteresował się Pan Prezes St. Grzybowski i zgodził się na przeprowadzenie próby zastosowania Hyflo-Supercel'u na szerszą skalę fabryczną w Dobrzelinie. Dobrzelin sprowadził do tego celu ok. 300 *kg* Hyflo i w końcu stycznia 1931 r. Hyflo zastosowane było w rafinerji do cedzenia ulepu rafinadowego.

Celem próby było: 1. porównanie pod względem ilościowym i jakościowym cedzenia przez Hyflo ze zwykłem cedzeniem przez tkaninę, 2. poczynienie wszystkich możliwych spostrzeżeń, dotyczących cedzenia przez Hyflo, zastosowanego u nas po raz pierwszy, 3. zbadanie wpływu, jaki ma ulepszona filtracja mechaniczna na filtry kostne, zwłaszcza na ilość zużywanego węgla kostnego.

Instalacja Dobrzelińska pozwoliła na przeprowadzenie *równoległego* cedzenia ulepu rafinadowego z zastosowaniem Hyflo i bez Hyflo, co dało możność zebrania danych, które dobrze mogły być porównane między sobą. Czas przeprowadzenia próby przypadł na koniec kampanji rafinerskiej w Dobrzelinie, tak, iż w końcu okresu próbnego rafinerja zaczęła wykańczać w poszczególnych działach pracę, co pozwoliło na zaobserwowanie efektu cedzenia również na nieco gorszych ulepach.

Przerób dobowy wynosił przeciętnie ok. 1 200 *q* rafinady. Na ulep rafinadowy klarowane są w Dobrzelinie następujące produkty: cukier biały z innych cukrowni, kryształ rafinerski (B_I), cukier z przewarki mączek rafinerskich (B_{II} i B_{III}), gorsze odpadki od rafinady. Do klarowania używa się rzadsze wysłody z filtrów kostnych, wysłody z cedzideł mech. zabiałowych, woda amoniakalna lub woda ze stawu, przefiltrowana

przez zużyty na rafinerji węgiel kostny. Do przygotowania ulepu rafinadowego służą 3 klarownice o pojemności 33 *hl* każda, co przy gęstości ulepu 65⁰—66,5⁰ *Bx* wynosi ok. 2 700 *kg* cukru na klarownicę. Podczas klarowania do każdej klarownicy dodaje się ok. 0,7 *l* mleka wapiennego 18 — 20 *Bé*; *pH* ulepu w klarownicy wynosi ok. 8,3. Przez wpuszczanie pary ulep zagrzewany jest do temp. 80⁰ — 85⁰; klarownice zaopatrzone są w zwykłe mieszadła pionowe.

Dalszy schemat rafinerji, dotyczący ulepu rafinadowego, jest następujący: pompa — zbiornik na najwyższem piętrze rafinerji — 4 zwykłe tkaninowe cedzidła mechaniczne o powierzchni cedzącej od 31 do 36 m^2 każde — zbiornik, w którym ulep jest grzany — 6 bateryj filtrów kostnych, po 3 filtry w każdej — zbiorniki ulepu przed warnikiem. Oprócz urządzenia powyższego rafinerja ma do rozporządzenia równoległe urządzenie dodatkowe, składające się z pompy, zbiornika, 2-ch tkaninowych cedzideł mechanicznych o powierzchni 30 m^2 każde, zbiornika z powierzchnią ogrzewalną przed filtrami kostnemi; urządzenie to użyte było do cedzenia ulepu przez Hyflo.

Zastosowaliśmy warstwowo-mieszadłowy sposób cedzenia przez Hyflo. Najdogodniejszem miejscem dodawania zawiesiny Hyflo do ulepu była stacja klarownic, ze względu na możność kontroli dawkowania oraz wymieszania ulepu w klarownicy z Hyflo. Jedną z klarownic, połączoną z dodatkową równoległą instalacją, przeznaczono na ulep hyflowany, pozostałe dwie — na ulep zwykły, który szedł do instalacji głównej. Hyflo odważano na wadze dziesiętnej, mieszano z wodą i dodawano do klarownicy przed wsypaniem cukru i ogrzaniem. Do klarownicy, z której kierowany był ulep na świeżo przybrane cedzidło, dawano, w celu wytworzenia pierwotnej warstwy cedzącej, 11 *kg* Hyflo, a nie 7,5 *kg* (0,25 $kg \times 30 = 7{,}5\ kg$), t. j. 1 ½ raza więcej, ze względu na pozostawanie Hyflo w przewodach i na możliwość osiadania Hyflo w zbiorniku. Do każdej następnej klarownicy dawano 0,1% Hyflo (2,7 *kg*) na wagę sklarowanego cukru. Znaczna ilość Hyflo osiadała na dnie zbiornika przed cedzidłami mechanicznemi: dno tego zbiornika było płaskie, króciec odprowadzający położony był nie u samego dna, lecz o jakie 100 — 150 *mm* wyżej, mieszadła w zbiorniku nie było, a mieszanie wiosłem mało pomagało, — dość, że po ukończonej próbie, która trwała 10 dni, zebrano z dna zbiornika ok. 138 *kg* osadu, z których w przybliżeniu ok. 100 *kg* przypadało na czyste Hyflo, reszta zaś na wilgoć i osady postronne. Na ogólną ilość cukru 2 538 *q*, przecedzonego przez Hyflo, użyto 283 *kg* Hyflo, z których ok. 100 *kg* osiadło w zbiorniku; w rzeczywistości zatem do cedzenia użyto tylko 183 *kg*, co stanowi 0,072% na wagę cukru.

Na cedzidła mechaniczne, mające pracować z Hyflo, założono nowe woreczki ze zwykłej tkaniny, jaką się stosuje do tych cedzideł. Cedzidła posiadały ramy w kraty oraz t. zw. „ryflowane". Z dwóch cedzideł, przeznaczonych dla ulepu hyflowanego, stale pracowało tylko jedno; z 4-ch cedzideł na ulep niehyflowany — pracowały z początku 3 cedzidła, następnie-2, a w końcu-1 (koniec kampanji). Minimalne ciśnienie na cedzidła, pracujące bez Hyflo, wynosiło ok. 2,3 *m* słupa ulepu, na cedzidła z Hyflo — minim. ok. 0,3 *m*, maks. ok. 1 *m*. Szybkość przepływu ulepu z Hyflo zmniejszana była przez przymykanie wentyla na cedzidle. Po uruchomieniu świeżego cedzidła z Hyflo obserwowano, które z woreczków przepuszczają i odpowiednie rurki zagłuszano; nieczynnych ram bywało ok. 4 — 5. Po jakich 30 minutach cedzenie normowało się i cedzony ulep stawał się zupełnie klarowny. Mętnego, na początku, ulepu nie zawracano.

Po cedzidłach mechanicznych ulepy szły do zbiorników, w których były grzane; temperatura ulepu hyflowanego wynosiła przeciętnie ok. 86°, niehyflowanego 83°.

Przed rozpoczęciem cedzenia próbnego dwie baterje filtrów kostnych o jednakowych wymiarach załadowano na świeżo jednakowym węglem kostnym. Na jedną z tych bateryj skierowano ulep hyflowany, na drugą — część ulepu niehyflowanego. Obydwie baterje uruchomiono prawie jednocześnie.

Podczas trwania prób odbierano stale zbiorowe lub doraźne próbki ulepu z klarownic, ulepu po cedzidłach mechanicznych hyflowanego i niehyflowanego oraz ulepu po filtracji kostnej z obydwu porównywanych bateryj.

Ilościowe wyniki warsztatowej kontroli cedzenia porównawczego przedstawiają się w sposób następujący:

		Okres 1.		Okres 2.		Okres 3.		Okres 4.		Okres 5.	
		z Hyflo	bez	z Hyflo	bez	z Hyflo	bez	z Hyflo	bez	z Hyflo	bez
1.	Czas trwania okresu obserwacji, godz.	34	36	69	84	67½	67½	47½	47½	19½	21½
2.	Stosunek liczby klarownic czyli ilości ulepu hyflowanego do niehyflowanego	1	3.25	1	5.2	1	2.2	1	2.8	1	2.7
3.	Liczba jednocześnie pracujących cedzideł	1	2—3	1	1—2	1	1—2	1	1	1	1
4.	Czas pracy jednego cedzidła godz.	34	2—3	69	2—3	67½	2—3	47½	2—3	19½ [2])	2—
5.	Liczba pracujących podczas danego okresu bateryj filtrów kostnych	1	5	1	5	1	2,24 [1])	1	2	1 [2])	2

1) Zatrzymano porównawczą baterję filtrów kostnych, która pracowała ogółem na ulepie niehyflowanym 167¾ godz., czyli ok. 7 dni.

2) Zatrzymano filtrację z Hyflo; baterja filtrów kostnych pracowała na ulepie hyflowanym 238½ godz., czyli ok. 10 dni.

Dla ułatwienia orjentacji próbę podzielono na okresy, odpowiadające trwaniu cedzenia przez jedno cedzidło mechaniczne z Hyflo. Uwagi i wnioski, które poczynić można na podstawie warsztatowej kontroli przebiegu cedzenia oraz na podstawie obserwacyj osobistych, są następujące.

Cedzenie mechaniczne z Hyflo trwać może prawie do chwili zupełnego zapełnienia przestrzeni między ramami błotem celitowem. Cedzidło z Hyflo pracowało do 69 godz., podczas gdy zwykłe cedzidło bez Hyflo mogło pracować jedynie 2 — 3, a najwyżej 4 godz. W wyniku tego ramy z cedzideł po Hyflo wyjmowano około 20 razy rzadziej, wskutek czego zużycie tkaniny filtracyjnej prawdopodobnie było znacznie mniejsze, aniżeli przy zwykłym sposobie cedzenia.

Jeżeli pokrycie tkaniny pierwotną warstwą Hyflo wykonane było prawidłowo, plastry błota łatwo się oddzielały od woreczków i opadały przy wstrząśnięciu. Grubość warstwy błota wynosiła ok. 1/2 — 1 *cm*. Woreczki tkaninowe, które pracowały na Hyflo, były wewnątrz czyste, podczas gdy woreczki przy cedzeniu zwykłem — brudne.

Cedzenie przez Hyflo było szybkie; ścisłego porównania szybkości cedzenia przez cedzidło zwykłe i cedzidło z Hyflo nie dało się przeprowadzić z tego względu, że cedzenie na cedzidle z Hyflo stale hamowano: wentyl cedzidła otwarty był tylko na 1 — 2 obroty, zbiornik przed baterją filtrów kostnych stale był pełny, baterja filtrów kostnych nie nadążała za cedzidłem. Przy pełnym biegu cedzidła, ulepu mogłoby przypuszczalnie starczyć na 2 do 2½ baterji filtrów kostnych.

Ulep po cedzidłach mechanicznych z Hyflo był *zupełnie klarowny;* posiadał „ogień", ulep zaś po cedzidłach zwykłych — dość mętny.

Obciążenie filtrów kostnych, pracujących na ulepie hyflowanym i niehyflowanym, było prawie jednakowe, co widać ze stosunku ilości ulepu hyflowanego do niehyflowanego (tablica warsztatowej kontroli) i liczby pracujących filtrów kostnych. Szybkość przepływu ulepu przez porównywane baterje filtrów kostnych starano się wyrównywać, temperatury ulepów utrzymywać jednakowe, filtry z obydwu bateryj załadowano jednakowym węglem kostnym i puszczono w bieg prawie jednocześnie, t. j. baterje otrzymywały jednakowy pod względem składu chemicznego i zabarwienia produkt — pomimo to, baterja porównawcza, pracująca na ulepie niehyflowanym, nie nadawała się do dalszej pracy już po 7 dniach, baterja zaś, pracująca na ulepie hyflowanym, czynna była w ciągu 10 dni i mogłaby pracować jeszcze dłużej, gdyby nie zabrakło Hyflo, wskutek czego zmuszeni byliśmy próbę zakończyć.

„Na oko" ulep z baterji porównawczej, niehyflowany, wykazał ślady mętności już po dwóch dniach pracy (mętność ta była zmienna: to zanikała, to potęgowała się), ulep hyflowany, natomiast, wykazał ślady mętności dopiero po 6 dniach.

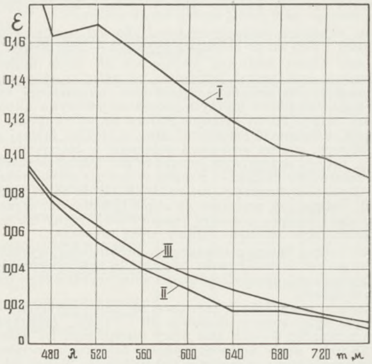
Przy trwaniu pracy baterji, pracującej na ulepie zwykłym, — 7 dni, zaś na ulepie hyflowanym — minimum 10 — 11 dni, zaoszczędza się w ostatnim przypadku 3 — 3,5 dnia pracy baterji, czyli 1/3 ilości węgla kostnego. Koszty węgla kostnego podczas fabrykacji, uwzględniając straty i regenerację węgla, wynoszą w Dobrzelinie ok. 21,7 gr. na 100 *kg* rafinady (przy cenie świeżego węgla kostnego ok. 72 zł. za 100 *kg*). Przy zastosowaniu Hyflo koszty te zmniejszyłyby się o 1/3 czyli o 7,2 gr.

Ceny kalcynowanych celitów są dosyć wysokie i w znacznym stopniu zależą od ilości, którą się zakupuje. Przy zamówieniach od 50 tonn wzwyż cena Hyflo-Supercel'u wynosi loco skład w Hamburgu ok. 59,2 gr. za kilo, Standard-Supercel'u — 55,4 gr. Przy zamówieniach mniejszych cena Hyflo wynosi 78,5 gr. za kilo, Standard — 74,6 gr. Koszty transportu z Hamburga i cło wyniosły ok. 37,5 gr. za kilo przy sprowadzeniu mniejszych ilości. A zatem koszty 1 *kg* Hyflo wyniosłyby ok. 96,7 gr., względnie 1 zł. 16 gr. (sprowadzenie celitów bezpośrednio od firmy produkującej, z Ameryki do Gdyni, zmniejszyłoby cenę Hyflo o koszty przeładowania oraz innych manipulacyj w Hamburgu).

Właściwe zużycie Hyflo-Supercel'u w Dobrzelinie wyniosło 0,072% na wagę rafinady, czyli koszty Hyflo wyniosły 8,35 gr. na 100 *kg* rafinady przy wyższej jego cenie i wyniosłyby ok. 7 gr. na 100 *kg* rafinady przy niższej cenie. Nie uwzględniono przytem szeregu poważnych korzyści,

wypływających z zastosowania Hyflo, a mianowicie: zmniejszenia zużycia tkanin filtracyjnych, pewnego zmniejszenia robocizny i wyższej jakości ulepów rafinadowych.

Próbki ulepów, zbierane w czasie badań, poddawano szczegółowej analizie. Oznaczano w nich *pH*, napięcie powierzchniowe i popiół rozpuszczalny metodą elektrometryczną. Prócz tego dla każdej próbki oznaczono spółczynniki gaszenia światła przed i po sączeniu przez sączek membranowy i wykreślono odpowiednie krzywe spektrofotometryczne.



Rys. 38.

Krzywe spektrofotometryczne dla ulepów rafinadowych po cedz. mechan.: I — dla ulepu zwykłego, II — dla ulepu hyflowanego, III — dla ulepu, przecedzonego przez sączek membranowy.

Zwykłe analizy ulepów rafinadowych z warsztatu rafinerji dały następujące przeciętne wyniki:

ulep z klarownicy	*Bx* — 66.4	*Q* = 99.16
„ po cedz. mechan.	*Bx* — 66.38	*Q* = 99.34
„ po filtr. kostn.	*Bx* — 65.79	*Q* = 99.44

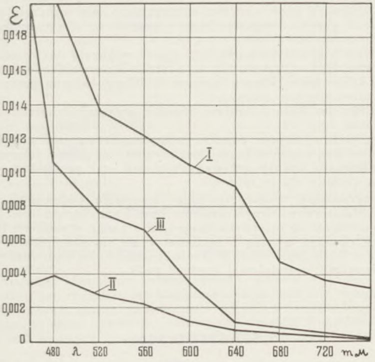
Część wyników z bardziej szczegółowego badania podajemy w zestawieniu poniższem.

Napięcie powierzchniowe, σ_w, ulepów po cedz. mechan.

z Hyflo	91.7	86.6	90.3	84.1	80.4	96.6
bez	88.5	80.2	81.4	81.7	76.9	81.0
różnica	3.2	6.4	8.9	2.4	3.5	15.6

σ_w ulepów po filtrach kostnych.

z Hyflo	102.1	101.4	101.6
bez	102.2	101.1	101.5



Rys. 39.

Krzywe spektrofotometryczne dla ulepów rafinad. po filtracji kostnej: I — dla ulepu zwykłego, II — dla ulepu hyflowanego, III — dla ulepu, przecedzonego przez sączek membranowy.

pH ulepów

	w klarownicy	po cedz. mech.	po filtr. kostn.
z Hyflo	8.55	8.4	8.4
bez	8.55	8.1	8.1

Z szeregu krzywych spektrofotometrycznych podajemy krzywe tylko dla jednej serji próbek zbiorowych, najbardziej charakterystycznych i pobranych w jednym czasie: rys. 38 — dla ulepów po cedzidłach mechanicznych, rys. 39 — dla ulepów po filtracji kostnej.

Wnioski, jakie wysnuć można z wyników analitycznych są następujące:

1. Napięcie powierzchniowe σ_w ulepów, cedzonych przez Hyflo, jest wyższe od σ_w ulepów, cedzonych przez samą tylko tkaninę; w naszych próbach różnica wynosiła przeciętnie 6.7 σ_w.

2. Napięcia powierzchniowe ulepów po filtracji kostnej do końca działania baterji porównawczej nie wykazały różnicy. Wykonując większą pracę pod względem adsorpcji koloidów, baterja, pracująca na ulepie niehyflowanym, prędzej się wyczerpuje.

3. *pH* ulepów, zagrzewanych z Hyflo i cedzonych przez niego, pozostaje prawie bez zmiany.

4. Oznaczenia przewodnictwa elektrycznego nie wykazały różnicy w zawartości popiołu rozpuszczalnego, pomimo że ulepy grzane były z Hyflo do temp. 80° — 85°.

5. Krzywe spektrofotometryczne rys. 38 wskazują na to, że ulepy, cedzone przez Hyflo (krzywa II), są znacznie klarowniejsze od ulepów, cedzonych tylko przez tkaninę (krzywa I). Ulepy, cedzone przez Hyflo, są praktycznie zupełnie klarowne.

6. Ulepy po filtracji kostnej również wykazują znaczną różnicę w klarowności (rys. 39).

Otrzymywanie ulepów zupełnie odmęconych wpływa nietylko na jakość ugotowanej z nich rafinady, lecz również i na jakość dalszych produktów: odcieków, cukrów gotowanych z nich oraz produktów, zawracanych na czołowe stacje rafinerji.

Na zakończenie pozwalamy sobie serdecznie podziękować Panu Prezesowi Stanisławowi Grzybowskiemu oraz Panu Dyrektorowi Romanowi za pozwolenie na przeprowadzenie prób i badań w rafinerji Dobrzelińskiej, za okazaną gościnę i zainteresowanie się przebiegiem badań.

Również dziękujemy Panu W. Podwójciemu, który nam dużo pomógł w zorganizowaniu warsztatowej kontroli prób.

STRESZCZENIE.

Staranne usuwanie mętów z produktów cukrowniczych jest jednym z warunków fabrykacji ładnego cukru białego. Dokładne usuwanie mętów jest też warunkiem oszczędnej pracy adsorpcyjnej węgla kostnego czy węgli aktywowanych. Przy usuwaniu mętów cedzeniem „mechanicznem" przez tkaniny bardzo pomocne mogą być substancje proszkowate lub włókniste, dające na powierzchni tkaniny warstwę cedzącą, dobrze przepuszczającą płyn lecz zatrzymującą nawet subtelne zawiesiny. Do takich substancyj należy odpowiednio sproszkowana i oczyszczona ziemia okrzemkowa (Rys. 33). T-wo „Johns Manville Corporation" w New-Jorku fabrykuje specjalnie oczyszczoną ziemię okrzemkową (przez stapianie z solą i kalcynowanie), pod nazwą „Supercel' ów": Hyflo - S. i Standard-S. Są to proszki, bardzo porowate i lekkie (d = 0,20 — 0,25), zatrzymujące najsubtelniejsze nawet męty i dające dużą szybkość cedzenia (Rys. 36); do odcedzenia celitów, dodanych do roztworu, służyć mogą zwykłe cedzidła mechaniczne, błotniarki lub „meta-filtry" (Rys. 34 i 35). Celity, a szczególniej Hylfo-Supercel (zwany krótko: Hyflo), znajdują zastosowanie w cukrownictwie, głównie w rafinerjach do wstępnego cedzenia

ulepów przed filtracją kostną, używa się ok. 0,05 — 0,10% na sklarowany cukier.

C. L. C. wykonało w 1930 r. doświadczenia z Hyflo, początkowo laboratoryjne, w których cedzono przez błotniarkę 60° *Bx*-owy roztwór odcieku, silnie mętny, z dodaniem 0,2% Hyflo. Uzyskano znaczną szybkość cedzenia i znakomite odmęcenie, prawie takie same, jak przy cedzeniu przez sączek membranowy, przyczem *pH*, zabarwienie i ilość popiołu rozpuszczalnego pozostały bez zmiany (Rys. 37).

Doświadczenia fabryczne na dużą skalę wykonano w rafinerji Dobrzelińskiej. Stosowano Hyflo do cedzenia mechanicznego ulepu rafinadowego, dodając go do klarownic w ilości ok. 0,10% i cedząc następnie ulep przez uprzednio wytworzoną warstwę celitu w zwykłem cedzidle mechanicznem. Doświadczenia prowadzono w ten sposób, że w przeciągu długiego okresu czasu (ok. 10 dni) pracowano równolegle na 2 klarownicach ulepowych bez Hyflo i na 1—z Hyflo, poczem cedzono: ulep zwykły przez 2 cedzidła, a „hyflowany" — przez jedno, a następnie puszczano ulep zwykły na 2 baterje filtrów kostnych, a hyflowany — na 1 (oddzielną) baterję.

Robota z Hyflo (przy faktycznem użyciu 0,07% na cukier) przedstawiała następujące zalety:

1. cedzidła mechaniczne pracowały ok. 70 godz., aż do całkowitego zapełnienia osadem przestrzeni między ramami, podczas kiedy przy zwykłem cedzeniu bez Hyflo trzeba było zatrzymywać cedzidła i prać woreczki co 2—3 godz.;

2. ulep po cedzidłach mechanicznych był całkowicie klarowny i posiadał „ogień" (jak po filtrach kostnych), bez Hyflo — był wyraźnie jeszcze mętny;

3. baterja filtrów kostnych pracowała na hyflowanym ulepie 10—11 dni, podczas kiedy na zwykłym — 7 dni; osiągnięto więc ok. 30% oszczędności na węglu.

Dokładne chemiczne badanie próbek ulepów wykazało, że: ulepy hyflowane po cedzeniu mechanicznem mają znacznie wyższe napięcie powierzchniowe, aniżeli zwykłe; ilość popiołu rozpuszczalnego pozostała bez zmiany; ulepy hyflowane, zarówno po cedzidłach mechanicznych jak po filtrach kostnych, posiadają znacznie mniejszą mętność (Rys. 38 i 39).

Professeur K. SMOLEŃSKI et Ingénieur M. WERKENTHIN.

L'emploi des adjuvants-célites à la filtration dans les sucreries et dans les raffineries.

Résumé.

L'élimination soigneuse des troubles, qui se trouvent dans les sirops et dans les produits de sucrerie, est une des conditions de la fabrication de bon sucre blanc. L'élimination des turbidités contribue aussi au plus haut degré à un travail économique et régulier du noir animal et des charbons activés. Nombre de matières pulvérulentes et fibreuses peuvent contribuer à l'élimination des troubles par la filtration „mécanique" sur des toiles filtrantes.

Ces adjuvants forment sur la surface des tissus filtrants une couche filtrante, qui laisse bien passer les liquides, mais qui retient les suspensions, même les plus fines. A ces matières filtrantes appartient entre autres le kieselguhr, convenablement purifié et pulvérisé (Fig. 33). La Société „Johns Manville Corporation" à New York produit des adjuvants de filtration par un procédé spécial d'épuration et d'activation du kieselguhr (fusion et calcination avec certains sels). Ces adjuvants-célites portent le nom de „Supercel": Hyflo-S. et Standard - S. Ce sont des poudres très poreuses et très fines (p. s 0,20—0,25), retenant les turbidités les plus subtiles et donnant une grande vitesse de filtration (Fig. 36). La filtration à l'aide des célites peut s'effectuer sur des filtres mécaniques ordinaires, sur des filtres-presses ou sur les „meta-filtres" (Fig. 34 et 35). Les célites, spécialement le Hyflo-Supercel, sont appliqués en sucrerie, surtout dans les raffineries pour la filtration préliminaire des refontes, des sirops et des claircés qui précède la filtration sur le noir animal; l'emploi du Hyflo en raffinerie est de 0,05 à 0,10% du poids du sucre refondu.

Le Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise effectua en 1930, d'abord au Laboratoire-même, des essais sur l'adjuvant Hyflo. On filtra sur un filtre-presse un égout très trouble, dilué à 60 Bx et additionné de 0,2% de Hyflo. La vitesse de la filtration était grande, l'égout filtré était très brillant et presque aussi limpide, que le même égout filtré sur une membrane. Le pH de l'égout, sa coloration et sa teneur en cendres solubles ne subirent aucun changement (Fig. 37).

Plus tard on effectua des essais d'usine dans la raffinerie de Dobrzelin. On appliqua le Hyflo à la filtration mécanique du sirop de raffinerie. On introduisait l'adjuvant dans les bacs à refonte en quantité de 0,10%, on filtrait ensuite le sirop sur une couche de l'adjuvant, déposée préalablement dans un filtre mécanique ordinaire. Les essais étaient organisés de la manière suivante: pendant un certain temps (près de 10 jours) on travaillait parallèlement sur 2 bacs à refonte sans introduction du Hyflo et sur 1 bac à refonte en y introduisant du Hyflo; on filtrait le sirop de raffinerie qui n'était pas traité par le Hyflo sur 2 filtres mécaniques et ensuite sur 2 batteries de filtres à noir animal, et parallèlement le sirop traité par le Hyflo — sur 1 filtre mécanique et ensuite sur 1 batterie séparée de filtres à noir.

Le travail avec l'adjuvant Hyflo (emploi effectif — 0.07% du poids du sucre refondu) présenta les avantages suivants:

1. Les filtres mécaniques à Hyflo travaillaient près de 70 heures, jusqu'au moment du remplissement complet de l'espace entre les tôles par le dépôt, tandis que la filtration mécanique sans Hyflo exigeait l'arrêt des filtres et le changement des poches chaque 2—3 heures.

2. Le sirop filtré sur du Hyflo était tout à fait limpide et brillant (aussi brillant qu'après les filtres à noir), le sirop filtré sur les filtres mécaniques sans Hyflo était encore assez trouble.

3. La batterie des filtres à noir travaillait sur du sirop, traité préalablement par le Hyflo, pendant 10—11 jours, tandis que la durée du travail d'une batterie sur du sirop qui n'avait pas été traité par le Hyflo était 7 jours; en conséquence l'économie du noir animal était environ 30%.

L'étude chimique détaillée des sirops montra, que pour les sirops après filtration mécanique — la tension superficielle des sirops traités par le Hyflo était supérieure à la tension superficielle des sirops qui avaient été filtrés sans Hyflo; la teneur en cendres solubles ne subit aucun changement; tous les sirops traités par le Hyflo (les sirops après filtration mécanique et après filtration à noir) étaient plus limpides que les sirops correspondants qui n'avaient pas subis la filtration à Hyflo (Fig. 38 et 39).

LITERATURA.

1. Robert Calvert. Diatomaceous Earth. New York 1930.
2. Franz Krczil. Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe. Leipzig. 1931.
3. Oscar Kausch. Das Kieselsäuregel und die Bleicherden. Berlin. 1927.
4. Leopold Singer. Anorganische und organische Entfärbungsmittel. Dresden. 1929.
5. O. Blüh u. N. Stark. Die Adsorption. Braunschweig. 1929.
6. Geoffrey Fairrie. Sugar. Liverpool. 1925.
7. P. Honig a. M. v. d. Kreke. The Properties of Kieselgur. Archief Suikerind. Ned. Indie, v. 36, 1928, p. 977.
8. P. Honig a. J. Bogtstra. The Application of Decolorising Carbons in the Cane Sugar Industry. Archief Suikerind. Ned. Indie, 1929, Nr. 5.
9. A. Elsenbast a. K. Dern. Supercel vs. Cloth Filtration of Beet Sugar Syrups. Facts ab. Sugar, v. 24, 1929, p. 494.
10. D. C. Morris. Filtration of Raw Beet Diffusion Juice, Intern. Sug. Journ. v. 27, 1925, p. 479.
11. H. A. Young. Filtration du Sucre dans les Sucreries et Raffineries Bull. Assoc. Chim. Sucr., v. 47, 1930, p. 130.
12. Sylmans u. v. d. Linden. Verhinderung des Steinansatzes. Java Verslagen, 1928, s. 126, Centralbl. Zuckerind., 36, 1928, S. 1243.
13. V. Staněk u. P. Pavlas. Versuche über die Verdampfung der Säfte bei Gegenwart aktiver Kohlen. Zeitschr. Čechoslov. 53, 1928/29, S. 493.
14. A. Lipjagin. Einige Worte über Kieselgur. Žurn. Sach. Prom. IV, 656, Deutsche Zuckerind., 55, 1930, S. 676.
15. G. Hrudka. Kieselgur in der Zuckerindustrie. Deutsche Zuckerind. 56, 1931, S. 507.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Maj 1931 r.

XXI

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Badania nad gotowaniem cukrzyc.*)

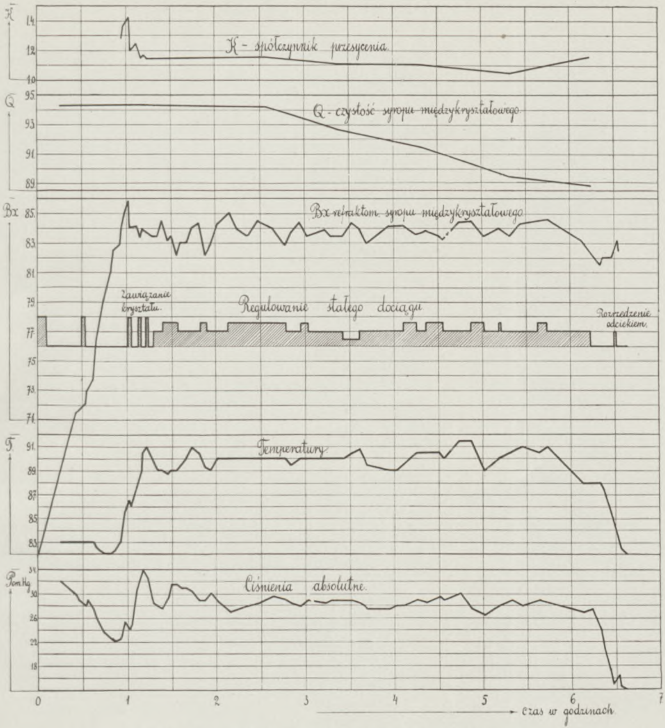
Badania te rozpoczęte przez nas zostały (wspólnie z p. M. Werkenthinówną) dopiero w czasie ostatniej kampanji 30/31 r. Zagadnienie gotowania cukrzyc jest głównie zagadnieniem szybkości krystalizacji w zależności od różnych czynników. Główne z tych czynników są nam już oddawna znane, są to: spółczynnik przesycenia syropu międzykryształowego, temperatura i skład chemiczny syropu, wyrażony zgrubsza spółczynnikiem czystości. Szybkość krystalizacji wzrasta: ze wzrostem spółczynnika przesycenia (zależnego ze swej strony: od stężenia syropu, temperatury i spółczynnika czystości), ze wzrostem temperatury i ze wzrostem spółczynnika czystości. Dla należytego rozumienia procesu gotowania w każdym jego momencie potrzebna jest możność zmierzenia w każdym czasie stężenia syropu międzykryształowego. Metody, stosowane dotychczas do tego celu, — a więc: szybkie odwirowanie syropu od kryształu lub odciągnięcie syropu na lejku sitowym pod próżnią, albo różnej konstrukcji brasmoskopy, — były albo zbyt kłopotliwe w wykonaniu albo niepewne.

Przed kilku laty firma Zeiss'a wypuściła specjalny „fabryczny" refraktometr, który — wstawiony przez odpowiednie okienko do warnika — daje możność zmierzenia w każdym momencie *Bx'a* syropu międzykryształowego[1]). Nabywszy ten (dość kosztowny!) przyrząd, mieliśmy możność w kilku cukrowniach wypróbowania jego działania i wykonania wstępnych badań nad gotowaniem cukrzyc I-go i ostatniego rzutu.

Sam przyrząd okazał się (dla doświadczonego eksperymentatora) dość łatwym do opanowania, wykonanie pomiarów — nietrudnem, a wskazania refraktometru — dostatecznie dokładnemi; wyjątkiem jest tu koniec gotowania („suszenie" cukrzycy), kiedy z powodu nadmiernej gęstości masy

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 269.

[1]) Refraktometr ten opisany był w „Gazecie Cukrowniczej", T. **61**, r. 1927, str. 635.



Rys. 40. Wykresy gotowania cukrzycy I rzutu (z ciągłym dociągiem).

pomiar jest trudny i wynik niepewny. Nieco większa mętność syropu lub zbyt ciemne zabarwienie także ujemnie odbija się na dokładności pomiaru.

Badanie polegało na mierzeniu w odpowiednich momentach: temperatury cukrzycy, próżni, brix'a (refraktometrem) syropu międzykryształowego oraz na oznaczaniu spółczynnika czystości odcieku, odwirowanego na gorąco. Z brix'a syropu, uwzględniając temperaturę i spółczynnik czystości, przy pomocy odpowiednich tablic obliczamy wielkość spółczynnika przesycenia. Wszystkie dane, charakteryzujące przebieg gotowania, zestawiamy w postaci wykresu, w którym na osi odciętych odkładamy czas, a na osi rzędnych: temperaturę, próżnię, brix syropu międzykryształowego, spółczynnik czystości i spółczynnik przesycenia. Wykres taki daje wysoce poglądowy biuletyn danego waru (ewentualnie danego gotowacza), (Rys. 49).

Badania nad gotowaniem cukrzycy I nie dały, naogół biorąc, nic nowego w porównaniu z wynikami znanych—dawniej wykonanych—badań tego rodzaju, czyli, inaczej mówiąc, potwierdziły słuszność dawniejszych danych w zastosowaniu do dzisiejszych warunków w cukrowniach polskich. Wykazały też, że cukrzyce I (na cukier biały) gotowane są w różnych cukrowniach mniej więcej jednakowo i naogół prawidłowo. Podajemy więc tylko kilka bardziej charakterystycznych danych. Przed zawiązaniem kryształu gotowacz, przez zmniejszenie próżni, podnosi temperaturę do 90°—92° C i w tej mniej więcej temperaturze prowadzi gotowanie, dopiero w końcu gotowania obniża stopniowo temperaturę do 82°—80°. Spółczynnik przesycenia przed zawiązaniem kryształu wynosi ok. 1,4 — 1,5, w czasie gotowania dalszego wynosi 1,2 — 1,1.

Refraktometr u inteligentniejszych gotowaczy wzbudził duże zainteresowanie, nauczyli się oni prędko rozumieć jego wskazania i w wątpliwych momentach pytali się nas o radę. Ze swej strony mogliśmy po pewnej praktyce z wykresów naszych odczytać błędy, popełnione przez gotowacza, np. nie zaglądając do warnika przepowiedzieć wysypanie mąki lub odnaleźć moment zawiązania kryształu (szybki spadek spółczynnika przesycenia). W jednej z cukrowni gotowacz, przy pomocy naszej i refraktometru, zgotował kilka warów cukrzycy z ciągłym dociągiem.

Badania nad gotowaniem cukrzyc ostatniego rzutu prędko wykazały nam, że tu — „nie jest dobrze" i że gotowanie to idzie — „od przypadku do przypadku". Czas gotowania trwa od 10 do 20 godzin, a niekiedy jeszcze dłużej. Jedni gotowacze gotują w zupełnie niskich temperaturach (np. 70 — 75°), inni w bardzo wysokich (np. powyżej 90° — 95°). War jest często zgotowany źle, o czem wspominamy w pracy p. t. „Przerób produktów w cukrowniach polskich"[1]). Tu więc odnaleźliśmy wdzięczne pole do dalszych studjów nad gotowaniem, którym poświęcimy pracę naszą w czasie najbliższej kampanji. Mamy nadzieję, że studja te doprowadzą nas do opracowania metody „wzorcowego" gotowania cukrzyc ostatniego rzutu.

STRESZCZENIE.

Artykuł zawiera krótkie sprawozdanie z badań nad gotowaniem cukrzyc, wykonanych w cukrowniach polskich w czasie kampanji 1930/31 r. przy pomocy „fabrycznego" refraktometru Zeiss'a.

---

[1]) Prace niniejsze XXII.

Sam przyrząd okazał się łatwym do opanowania, wykonanie pomiarów — nietrudnem, a wskazania — dostatecznie dokładnemi.

Badania polegały na oznaczaniu w odpowiednich momentach: temperatury cukrzycy, próżni, brix'a syropu międzykrysztalowego, i spółczynnika czystości odcieku oraz na obliczaniu spółczynnika przesycenia. Dane te zestawiono w postaci szeregu wykresów (Rys. 40).

Badania nad gotowaniem cukrzyc I potwierdziły fakty, znane już z literatury i z praktyki. Badania nad gotowaniem cukrzyc ostatniego rzutu wykazały brak u wielu gotowaczy umiejętności gotowania tych cukrzyc, a także brak wśród polskich techników cukrowni zych ustalonych w tym względzie zasad.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

Essais sur la cuite des sirops et des égouts.

Résumé.

L'article contient un compte-rendu des essais sur la cuite des sirops, effectués dans plusieurs sucreries polonaises pendant la campagne de 1930/31 à l'aide du réfractomètre „pour l'Industrie" de Zeiss.

Il se montra que le réfractomètre était facile à dominer, la prise de la densité — facile à exécuter et les indications — suffisamment précises.

Les essais comprenaient la prise, dans les moments convenables, de la température de la masse-cuite, du vide, du Brix du sirop-mère et du coefficient de pureté de l'égout. On calculait ensuite le coefficient de la sursaturation du sirop-mère. Les données sont recueillies dans nombre de diagrammes (Fig. 40).

Les essais sur la cuite du I-er jet confirmèrent en général les faits, connus en littérature et en pratique. Les essais sur la cuite du dernier jet montrèrent chez beaucoup de cuiseurs une pratique insuffisante de la cuite de ce jet et le manque chez les techniciens - sucriers polonais de principes bien établis sous ce rapport.

XXII

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Przerób produktów w cukrowniach polskich.*)

Sztuka otrzymania dużej wydajności i odpowiedniej jakości cukru, przy małych kosztach przerobu, wymaga głównie: 1) prawidłowego wykonania oczyszczania soków i 2) prawidłowej roboty w produktowni, a więc właściwego schematu tej roboty, umiejętnego gotowania cukrzyc i przerobu ich w mieszadłach, prawidłowego wirowania i afinowania cukrów (mączek).

Mamy dziś w Polsce 4 *typy cukrowni*, różniące się rodzajem produkowanego cukru:

1. cukrownie, produkujące wyłącznie cukier biały,
2. ,, ,, wyłącznie cukier surowy,
3. ,, ,, jednocześnie cukier biały i surowy,
4. ,, ,, jednocześnie cukier biały i cukier rafinowany.

Celem badań naszych, prowadzonych wspólnie z p. M. Werkenthinówną od lat kilku, jest: a) poznanie schematów przerobu produktów w cukrowniach różnych typów, b) określenie ilości i jakości cukrzyc, odcieków i mączek, c) porównanie kosztów przerobu produktów w cukrowniach różnych typów.

Pracy tej nie uważamy za skończoną. Powstrzymujemy się więc od podawania obszerniejszego streszczenia i wyciągania ostatecznych wniosków i ograniczamy się do przytoczenia niektórych charakterystycznych danych.

Olbrzymia większość cukrowni polskich należy do typu pierwszego, t. j. produkuje wyłącznie cukier biały. Zdawałoby się, że cukrownie te winny pracować wszystkie według tego samego schematu, uznanego za najlepszy, i osiągać te same wyniki. Tak jednak nie jest. Różnica dotyczy przedewszystkiem głównego schematu przerobu produktów. Mamy tu albo t. zw. robotę z trzema produktami w ścisłem znaczeniu tego słowa; przy tej robocie odcieki od cukrzycy I nie są zwykle dzielone,

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 121.

i ogólny odciek o czystości ok. 84—85 zgotowany zostaje na cukrzycę II, dającą mączkę II i odciek o czystości ok. 74 — 76, gotowany na cukrzycę III, dającą mączkę III i melas. Albo też w innych cukrowniach mamy t. zw. robotę z dwoma i pół produktami (z „międzyproduktem"); przy tej robocie odciek od cukrzycy I podzielony zostaje zwykle na dwie części: odciek I gorszy (zielony) o czystości ok. 80 — 82 idzie głównie na gotowanie właściwej cukrzycy II (ostatniej) w pierwszej połowie gotowania, odciek II lepszy (biały) o czystości ok. 86 — 88 na gotowanie cukrzycy międzyproduktowej (półproduktowej), do której w drugiej połowie gotowania wgotowuje się część odcieku I (gorszego), tak iż czystość tej cukrzycy wynosi zwykle 85 — 86; odciek od tej cukrzycy o czystości zwykle 75 — 76 idzie na drugą połowę gotowania właściwej cukrzycy II (ostatniej), której czystość wynosi zwykle 76 — 78, z tej otrzymujemy mączkę III i melas. Dla każdego z tych dwóch podstawowych schematów mamy znów liczne warjanty. Pewna liczba cukrowni część odcieku białego wgotowuje do cukrzycy I; inne — część tego odcieku dodają do klarówki. Niektóre cukrownie dzielą także odciek od cukrzycy I na trzy części, przyczem ostatnią najlepszą zawracają do cukrzycy I, a z pierwszą i drugą postępują zwykle jak przy robocie z dwoma i pół produktami. Niektóre cukrownie, pracujące z trzema produktami, rozpoczynają gotowanie cukrzycy III (zawiązują kryształ) na odcieku od cukrzycy I, i t. d.

Dalsze różnice występują w sposobie zawracania klarówek: jedne z cukrowni (jest ich bardzo znaczna liczba) zawracają klarówkę do soku II saturacji, inne — do soku półgęstego lub gęstego, niektóre dociągają klarówkę oddzielnie do I cukrzycy. Różny jest wobec tego stopień oczyszczenia klarówki zależnie od tego, czy przechodzi ona całą drogę od II saturacji do warnika czy też skróconą. Niektóre cukrownie oczyszczają klarówkę oddzielnie, np. traktując ją niewielką ilością wapna, siarkując i cedząc. Większość znaczna cukrowni tylko odwirowuje mączki II i III rzutu, przeznaczone na klarówkę. Niektóre (liczba ich zwiększa się z każdym rokiem) afinują te mączki w mniejszym lub większym stopniu. Sposób afinowania stosowany bywa różny: jedne cukrownie stosują wodę, zimną lub gorącą, inne rozcieńczony, naprz. na 40° *Bx*, odpowiedni odciek lub melas (ciepły), niektóre — gorący (np. o 90°) nierozcieńczony odciek lub melas. Z tego krótkiego opisu widać, że cukrownie, produkujące wyłącznie cukier biały, nie mają ustalonego sposobu przerobu produktów i że sprawa ta domaga się rewizji i opracowania „wzorcowego" schematu. Panowie chemicy fabryczni mają tu wdzięczne pole do pracy.

Cukrowni, produkujących wyłącznie cukier surowy, pozostało dziś zaledwie kilka. Sposób przerobu produktów ulega pewnym odchyleniom w zależności od Rendement cukru surowego, jaki cukrownia wytwarza, jako najbardziej opłacający się. Jako lepsze, bardziej opłacające się, uważają cukrownie Rendement niskie: 88 — 90%, przed kilku laty jednak produkowano też cukier surowy o Rendement wyższem, do 92 — 93%. Cukrzycę I gotuje się z soku gęstego, zmieszanego z klarówką, i wgotowuje się znaczną ilość odcieku, ażeby obniżyć czystość cukrzycy I do 88 — 90, z takiej bowiem dopiero cukrzycy otrzymuje się cukier surowy o nie nazbyt wysokiem Rendement. Odciek od cukrzycy I o czystości ok. 75 — 76 gotuje się na cukrzycę II, z której otrzymuje się mączkę II, idącą na klarówkę, i melas.

Nowym powojennym typem cukrowni są cukrownie, produkujące jednocześnie cukier biały i surowy. Pewną liczbę takich cukrowni

mamy w Poznańskiem. Stosunek ilości produkowanego cukru białego do surowego bywa różny; są cukrownie, które produkują 25% cukru białego i 75% surowego, i odwrotnie, takie, które produkują 75% cukru białego i 25% cukru surowego; najczęściej produkuje się ok. 65% cukru białego i ok. 35% cukru surowego. Ustosunkowanie ilości cukru białego i surowego zależy głównie od stosunku cen cukru białego i surowego i od kalkulacji wytwarzania każdego z nich.

Przy tym typie cukrowni cukrzycę I (t. zw. *IA*) na cukier biały gotuje się wyłącznie lub prawie wyłącznie z czystego soku buraczanego, bez dodania klarówek. Cukrzycę I (t. zw. *IB*) na cukier surowy głównie z klarówek. O ile za cukier surowy można uzyskać odpowiednią cenę, dostatecznie kalkulującą się w porównaniu z ceną cukru białego, to sposób ten należy uznać za technicznie dobry, ułatwia on bowiem przez wyeliminowanie klarówek otrzymywanie ładnego cukru białego. Całkowity schemat przerobu przedstawia się przytem różnie, zależnie od ustosunkowania ilości cukru białego i surowego. Zwykle przedstawia się jak następuje. Odciek od cukrzycy *IA*, zgotowanej wyłącznie z czystego soku buraczanego, dzieli się na gorszy i lepszy; cukrzycę *IB*, przeznaczoną na cukier surowy, gotuje się głównie z klarówki i odcieku lepszego, wgotowując odpowiednią ilość odcieku gorszego, tak, ażeby osiągnąć czystość cukrzycy tej ok. 87 — 89; odciek od tej cukrzycy o czystości ok. 73 — 74 idzie na gotowanie cukrzycy II, rozpoczętej na odcieku gorszym od cukrzycy *IA*. Z cukrzycy II otrzymujemy mączkę i melas.

Cukrownie, produkujące jednocześnie cukier biały zwykły i cukier rafinowany, nie były dotychczas przedmiotem naszych specjalnych studjów. Mamy tu znów cały szereg schematów, w zależności od tego, jakie gatunki rafinady (lana w głowach, blokach lub płytach, prasowana, kryształ rafinowany) i w jakiej ilości są produkowane, które cukry (cukier biały, mączki afinowane) zabierane są z surowni do rafinerji i które odcieki z rafinerji zawracane są (albo i nie zawracane) do fabrykacji surowej.

Podajemy tu dalej niektóre wyniki naszych badań w schematycznem ujęciu.

Spółczynnik czystości cukrzyc I (lub *IA*) wynosi w cukrowniach naszych w latach ostatnich zwykle: 93 — 94,5, dochodząc niekiedy do 95 i 95,5. Cukrzyce na cukier surowy (*IB*) mają, jak już mówiliśmy, czystość: 87 — 90. Cukrzyce II w cukrowniach, pracujących na trzy rzuty, i cukrzyce międzyproduktowe mają czystość: 84 — 87. Cukrzyce ostatnie: 74 — 78.

Ilość ogólna zgotowanych cukrzyc jest bardzo różna dla cukrowni różnych typów. Cukrownie, produkujące wyłącznie cukier surowy, mają do zgotowania najmniejszą ilość cukrzyc, wynoszącą: 25 — 30%, np. cukrzycy I — 24—28%, cukrzycy II — 2,0—3,0%. Cukrownie, wyrabiające jednocześnie cukier biały i surowy, mają ogółem cukrzyc: 30 — 40%, np. cukrzycy *IA* — 18 — 20%, *IB* — 10 — 12%; II — 4 — 5%. Cukrownie, produkujące wyłącznie cukier biały, mają ogółem 40 — 50% cukrzyc, np. cukrzycy I — 25 — 30%; cukrzycy II — 11 — 13%, cukrzycy III — 5 — 6%. Według ilości cukrzyc i czasu gotowania każdej z nich można sądzić o liczbie i pojemności warników. Przyjmując całkowity czas gotowania dla I cukrzyc (na cukier biały) 5—6 godzin, dla cukrzyc na cukier surowy 6—7 godzin, na II (lub międzyproduktową) cukrzycę 6 — 7 godzin, na cukrzycę ostatniego rzutu — 15 godzin, znaleźlibyśmy przy tym samym przerobie (np. 20 000 *q*), przyjmując warniki wszystkich cukrzyc o jednakowej pojemności (np. à 300 *q* cukrzycy):

dla cukrowni, produkującej wyłącznie cukier surowy:

warników I rzutu	4
„ II rzutu	1
Razem	5 warników

dla cukrowni, produkującej cukier biały i surowy:

warników IA rzutu	3
„ IB rzutu	2
„ II rzutu	2
Razem	7 warników

dla cukrowni, produkującej wyłącznie cukier biały:

warników I rzutu	5
„ II rzutu	2
„ III rzutu	2
Razem	9 warników.

Według tychże danych o ilości cukrzyc możemy obliczyć ilość pary, teoretycznie potrzebną do gotowania cukrzyc. Znaleźlibyśmy:

przy wyrobie cukru surowego . . . . ok. 13,0% pary,
przy wyrobie cukru białego i surowego . . . ok. 15,0% pary,
przy wyrobie cukru białego . . . . ok. 18,0% pary.

Oczywiście, są to obliczenia tylko orjentacyjne!

Z zebranych przez nas danych możemy też podać orjentacyjne cyfry dla *wydajności cukrów różnych rzutów z cukrzyc*. Wydajności te oznaczano przez odwirowanie cukrzycy na laboratoryjnej wirówce, na gorąco, i oznaczenie Rendement według metody Berlińskiego Instytutu, w wirówce „Ecco", afinując nasyconym roztworem sacharozy (rafinady).

TABLICA I.

Wydajności cukru z cukrzyc.

Rodzaj cukrzycy	Spółczynn. czystości cukrzyc	Wydajność cukru nie afinow.	Rendement cukru.	Wydajność cukru afinow.
Cukrzyce I na cukier biały	93—94	54—60%	95—97	52—57%
Cukrzyce I na cukier surowy	88—90	60—64%	89—91	55—58%
Cukrzyce II i „międzyproduktowe"	84—86	50—54%	84—88	42—48%
Cukrzyce ostatniego rzutu	74—76	40—50%	81—85	34—40%

Bardzo ciekawe wyniki dało systematyczne oznaczanie *stopnia zabarwienia soków i produktów*. Podajemy je w tablicy II. Ażeby dać wyraźniejszy obraz wzrostu ilości ciał barwnych w czasie gotowania cukrzyc, podajemy w tablicy III zabarwienia, przeliczone na 100 cz. niecukrów; ilość niecukrów, jak wiemy, ulega w czasie fabrykacji, poczynając od soku rzadkiego aż do melasu, nieznacznej tylko zmianie, przyrost więc zabarwienia na 100 cz. niecukrów daje nam miarę wzrostu absolutnej ilości ciał barwnych.

TABLICA II.

Zabarwienie soków i produktów na 100° Bx.

Nazwa produktu	Zabarwienie °St.		
	Przeciętne	Minimum	Maximum
Sok I saturacji	12,1°	9,8°	15,6°
Sok rzadki:			
bez klarówki	12,9	10,4	15,9
z klarówką	21,1	16,3	25,8
Sok gęsty:			
bez klarówki	24,7	15,5	30,7
z klarówką	26,3	21,0	31,5
Cukrzyca I	37,9	16,5	56,4
Cukrzyca II	85,8	32,6	114,8
Cukrzyca III	210,6	85,8	386,9
Melas	351,0	127,5	542,6
Klarówka	51,0	16,9	94,4

TABLICA III.

Zabarwienia na 100 cz. niecukrów.

Sok I saturacji.	145 °St	
Sok rzadki:		
bez klarówki	186	205
z klarówką	302	
Sok gęsty:		
bez klarówki	382	395
z klarówką	428	
Cukrzyca I	556	
Cukrzyca II	661	
Cukrzyca III	883	
Melas	953	
Klarówka	759	

Tablica III wyraźnie wskazuje nam, iż z 1000 jednostek zabarwienia, zawartych w końcowym produkcie (odpadku) — melasie, zaledwie 200 czyli 20% pochodzi z soku rzadkiego; drugie tyle — czyli znów 20% — wytworzone zostaje w wyparce; główna część — ok. 60% powstaje przy kilkakrotnem gotowaniu cukrzyc, szczególniej przy gotowaniu cukrzyc ostatniego rzutu. Godnem uwagi jest wysokie przeciętne zabarwienie klarówek, liczone zarówno na 100° *Bx* jak na 100 cz. niecukrów. Nigdy nie szkodzi podkreślić, iż głównem źródłem pogorszenia jakości cukrzyc I, a przez to i jakości cukru białego, jest zła jakość żółtych mączek i otrzymanych z nich klarówek. Sztuka otrzymania ładnego cukru białego za-

leży w znacznej mierze od umiejętnego wykonania gotowania, krystalizacji w mieszadłach i wirowania cukrzyc niższych rzutów. Polecać tu też należy afinowanie żółtych mączek i oczyszczanie klarówek, o ile nie są one zawracane na II saturację. Ciekawe wnioski można wysnuć z porównania cyfr dla maximum i minimum zabarwienia tych samych soków czy produktów. (Tablica II).

W czasie studjów naszych nad przerobem produktów nie mogliśmy nie zwrócić uwagi na ten przykry fakt, iż w dość znacznej liczbie cukrowni *cukrzyce ostatniego rzutu* gotowane są źle i nieprawidłowo przerabiane w mieszadłach. Ilość wytworzonego kryształu jest mała, nieodpowiadająca czystości cukrzycy; jakość kryształu jest zła, kryształ jest zbyt drobny, nieprawidłowy i miękki, i zawiera znaczną ilość „mąki".

To też złe wirowanie cukrzyc ostatniego rzutu jest zjawiskiem, niestety, dość częstem w cukrowniach naszych. Przyczyną główną złego wirowania jest zwykle większa ilość „mąki", która, zebrawszy się w zwierzchniej (wewnętrznej) warstwie cukru (zwróconej do osi wirówki), tworzy zbitą, prawie nieprzenikliwą powłokę, przez którą melas z największym tylko trudem odchodzić może. W skrajnym przypadku odchodzenie melasu w pewnym momencie ustaje i pomimo różnych zabiegów (nakrawania zwierzchniej warstwy cukru, zalewania gorącą wodą, parowania i t. p.) cukier zostaje wyładowany z wirówki ze znaczną ilością melasu. Klarówki z takiego cukru posiadają bardzo wysokie zabarwienie (np. 100—150° St na 100 *Bx*) i psują cukrzyce I, nie pozwalając otrzymać ładnego cukru białego. Przyczyny złej jakości cukrzyc ostatniego rzutu, poza przypadkowemi błędami, są według naszych obserwacyj, trojakie: 1) stosowanie nieprawidłowego lub nieuregulowanego schematu przerobu produktów, 2) nieumiejętne gotowanie cukrzyc i 3) nieprawidłowe wykonanie krystalizacji w mieszadłach (często—pozostawianie cukrzycy w mieszadle „na opiece Bożej"). Wszystkie trzy wymienione tu punkty zasługują na baczną uwagę techników cukrowniczych, którym C. L. C. chętnie przyjdzie z pomocą przez dalsze badania nad przerobem cukrzyc.

Nie potrzebujemy dodawać, że ze źle zgotowanych cukrzyc otrzymuje się melasy o zbyt wysokiej czystości, 63—64 i powyżej, zamiast czystości 60—61, którą, jak się o tem w różny sposób przekonaliśmy, cukrownie nasze przy prawidłowej robocie dość łatwo osiągać mogą. Nie szkodzi pamiętać, że otrzymanie melasu o $Q = 64$ zamiast 60, oznacza niepotrzebną stratę cukru, wynoszącą 0,1% na przerobione buraki czyli 0,7% na cukier w worku, a więc zwiększenie kosztów własnych wyprodukowanego worka cukru o 40—50 groszy.

STRESZCZENIE.

Artykuł podaje krótkie sprawozdanie z paroletnich badań C. L. C. nad przerobem produktów w cukrowniach polskich. Badano robotę w cukrowniach trzech typów: 1) produkujących wyłącznie cukier biały (znaczna większość cukrowni polskich), 2) produkujących wyłącznie cukier surowy i 3) produkujących jednocześnie cukier biały i surowy.

1. Cukrownie pierwszego typu stosują różne układy przerobu produktów, różniące się między sobą: rodzajem segregacji odcieków od I cukrzycy (odciek niedzielony, dzielony na dwie a niekiedy na trzy części), a w związku z tem — robota ściśle na trzy produkty lub na dwa produkty i „międzyprodukt"; afinowaniem lub nie afinowaniem mączek żółtych; zawracaniem klarówek na tę lub inną stację i t. d.

2. Cukrownie (nieliczne), produkujące wyłącznie cukier surowy, pracują bardziej jednolicie; wytwarzany jest cukier o Rendement ok. 90.

3. Cukrownie ostatniego typu produkują od 25 do 75% cukru białego, a resztę—surowego. Klarówka jest prawie całkowicie gotowana na cukier surowy.

Ogólna *ilość zgotowanych cukrzyc* wynosi: w cukrowniach, produkujących wyłącznie cukier surowy — 25 — 30% na przerobione buraki; przy jednoczesnej produkcji cukru białego i surowego — 30 — 40%; przy wyłącznej produkcji cukru białego — 40 — 50%. Odpowiednio zmienia się pojemność warników i ilość użytej pary (od 13 do 18%).

W Tablicy I podane są *wydajności* cukrów z cukrzyc: I, II i III, oraz Rendement otrzymanych cukrów nie afinowanych, a z obliczenia — także wydajność cukrów afinowanych; oznaczenia Rendement wykonano metodą Berlińskiego Instytutu (Wirówka „Ecco").

Tablice II i III podają zestawienia *zabarwień soków i produktów*, liczonych na 100 *Bx* oraz na 100 cz. niecukrów. Z zestawienia tego wynika, że ze 100 jednostek zabarwienia, zawartych w melasie, zaledwie 20 pochodzi z soku rzadkiego, 20—wytworzone zostają w wyparce, reszta (60%) powstaje przy kilkakrotnem gotowaniu cukrzyc.

Zwrócono uwagę na często zachodzące w cukrowniach złe gotowanie cukrzyc ostatniego rzutu i na złe ich wirowanie, którego przyczyną najczęściej bywa większa zawartość „mączki" w cukrzycy.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

Travail des produits dans les sucreries polonaises.

Résumé.

L'article présente un compte-rendu des essais, effectués pendant plusieurs années sur le travail des produits dans les sucreries polonaises. On étudia le travail dans trois types de sucreries: 1. sucreries produisant exclusivement du sucre blanc (la plupart des sucreries polonaises), 2. sucreries produisant exclusivement du sucre brut et 3. produisant du sucre blanc et du sucre brut parallèlement.

1. Les sucreries du premier type emploient différents systèmes de travail des produits. Ces systèmes diffèrent les uns des autres par le mode du classement des égouts de la masse-cuite de I-er jet (égouts non-séparés, égouts séparés en deux et parfois même en trois égouts de différentes puretés) et en conséquence aussi par le travail en trois jets ou en deux jets avec un jet intermédiaire; par l'application de l'affinage aux sucres de II-me et III-me jets; par la rentrée des refontes à l'un ou à l'autre poste de l'usine, etc.

2. Les sucreries (peu nombreuses), qui fabriquent exclusivement du sucre brut, travaillent plus uniformément; le sucre brut a un rendement d'environ 90.

3. Les sucreries du dernier type produisent de 25% à 75% de sucre blanc, le reste du sucre qu'elles produisent c'est du sucre brut. Les refontes sont presque totalement cuites en sucre brut.

La quantité totale des masses-cuites est: pour les sucreries produisant exclusivement du sucre brut — 25% — 30% du poids des betteraves travaillées; en cas de la production parallèle de sucre blanc et de sucre brut — 30% — 40%; en cas de la production exclusive du sucre blanc — 40%—

50%. La capacité des appareils à cuire et la quantité de vapeur employée (de 13% à 8%) varient en correspondance.

La Table I donne les rendements en sucre des masses-cuites de I-er, II-me et III-me jets, les rendements des sucres obtenus non-affinés et les rendements calculés des sucres affinés; la détermination du rendement avait été effectuée par la méthode de l'Institut de Berlin (turbine „Ecco").

Le Tables II et III donnent un recueil des colorations des jus et des produits sur 100 Brix et sur 100 parties de non-sucre. Ces chiffres montrent que pour 100 unités de coloration, appartenant à la mélasse, à pe ne 20 unités proviennent du jus entrant à l'évaporation, 20 — sont formées pendant l'évaporation, le reste (60%) résulte de la cuite répetée des produits.

On attire l'attention sur la cuite difficile du dernier jet ui a souvent lieu dans les sucreries et sur son turbinage difficile causé pour la plupart par la présence de „farine" (grains secondaires) dans les masses-cuites.

XXIII

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Charakterystyka i ocena polskich cukrów białych*)

Polskie cukry białe nie były nigdy przedmiotem ściślejszego badania i poza tem, że polaryzują one zwykle ok. 99,7 oraz, że lepiej lub gorzej zbliżają się pod względem zewnętrznego wyglądu do typów, ustalonych w ostatnich latach powojennych przez „Komisję do oceny cukrów białych" przy udziale C. L. C., nic więcej objektywnie powiedzieć się o nich nie dało. Tymczasem powojenne warunki produkcji i sprzedaży cukrów białych, które w głównej swej części stały się cukrem konsumcyjnym, wymagają coraz to wyraźniej standaryzacji (wzorcowania) cukrów, opracowania metod objektywnej oceny rzeczywistej wartości cukrów oraz ustalenia norm, którym one odpowiadać winny. Jednocześnie wyłoniły się nowe metody, pozwalające na ściślejszą objektywną ocenę cukrów białych, metody przeważnie fizyko-chemiczne. Wszystko to pobudziło i zachęciło kierownika C. L. C. do wykonania obszernej pracy, dotyczącej charakterystyki i oceny polskich cukrów białych. Obszerne streszczenie tej pracy podane zostało do wiadomości publicznej w odczycie prof. K. Smoleńskiego, wygłoszonym w r. 1929 na VIII Zjeździe Cukrowników Rzeczypospolitej Polskiej w Poznaniu podczas Powszechnej Wystawy Krajowej.

Praca ta dla różnych przyczyn, a głównie z powodu zajęcia się personelu C. L. C. przygotowaniem eksponatów na P. W. K., nie we wszystkich swych częściach została należycie wykończona i wykończona już zapewne nie będzie z powodu „zestarzenia się" próbek cukrów, pobranych w r. 1927/28. Jednakże niektóre z otrzymanych wyników przedstawiają się tak ciekawie, że decydujemy się na podanie na tem miejscu obszernego streszczenia z naszego odczytu.

Ogólna liczba próbek cukrów wynosiła ok. 300, w tej liczbie było kilkanaście kryształów rafinowanych. Połowa próbek pobrana była przez urzędników Banku Cukrownictwa, druga — nadesłana przez cukrownie. Prócz tego nabyliśmy kilkanaście próbek cukrów wprost w sklepach

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 15.

w Warszawie i na prowincji. Zanalizowaliśmy też cukry wzorcowe polskie i angielskie. Przed wykonaniem tych czy innych oznaczeń musieliśmy przedewszystkiem opracować metodykę, która naogół okazała się bardzo trudną ze względu na wymaganą wielką ścisłość.

a) *Polaryzacja.* To pozornie proste oznaczenie okazuje się jednem z najtrudniejszych, o ile błąd oznaczenia ma nie przekraczać choćby 0,05 %. Niestety, nie mieliśmy jeszcze wtedy precyzyjnego polarymetru Bates'a-Frič'a, dokładność zaś nastawienia i odczytania na skali zwykłego dobrego polarymetru, który mieliśmy w swem rozporządzeniu, nie przekraczała 0,05 — 0,10%. Dla osiągnięcia większej dokładności każda polaryzacja powtarzana była pięciokrotnie i jako rezultat przyjmowana była przeciętna arytmetyczna. Dużo trudności nastręczało skontrolowanie skali polarymetru. Punkt zerowy sprawdzany był codziennie, a ponieważ ulegał drobnym przesunięciom, wprowadzana była odpowiednia poprawka. Punkty około 100° sprawdzone były z jednej strony zapomocą posiadanej przez nas płytki kwarcowej, z drugiej zaś przez polaryzację chemicznie czystej sacharozy.

Tu zauważyć trzeba, że według nowszych badań Bates'a z jednej a Staněk'a z drugiej strony, polaryzacja chemicznie czystej sacharozy w polarymetrach naszych, w których punkt 100° odpowiada skręcalności płytki kwarcowej, „normalnej", wynosi nie 100%, lecz ok. 99,9%. W polarymetrze naszym chemicznie czyste sacharozy, zarówno nabyta od Amerykańskiego Bureau of Standards, jak przygotowana przez nas (t. zw. sacharoza „C. L. C.") polaryzowały 99,84.

Dużo trudności nastręczało prawidłowe oświetlenie polarymetru. Z powodu zupełnej prawie bezbarwności badanych roztworów polaryzacja w białem świetle (od żarówki elektrycznej) daje (jak wiadomo) fałszywe, zbyt wysokie wyniki. Światło od żarówki przepuszczaliśmy więc przez filtr dwuchromianowy. Ponieważ stosowaliśmy lampę o dużej sile światła, przed filtrem dwuchromianowym ustawiliśmy jeszcze filtr chłodzący, ażeby uchronić polaryzator od ogrzania, wywołującego dość poważne błędy.

Dokładność odważania półnormalnej odważki winna wynosić nie mniej niż 1 — 2 *mg*. Kolbki (50 cm^3) winny być sprawdzone z dokładnością nie mniej niż 0,01 cm^3, i stale utrzymywane przez odpowiednie mycie w stanie zupełnej czystości. Bardzo ważnym czynnikiem jest utrzymywanie normalnej temperatury (20° C) zarówno przy dopełnianiu kolbki do kreski, jako też, co niemniej jest ważne, w rurce polarymetrycznej w czasie polaryzacji. Pamiętać trzeba, że różnica w temperaturze roztworu + 1° powoduje błąd w polaryzacji sacharozy — 0,07%. Polaryzacje wykonywano wobec tego w rurce Landolt'a ze stałym przepływem wody o stałej temperaturze 20° C (± 0,1°).

Temperatura kwarcowych klinów winna być również stała, różnica + 1° daje błąd + 0,015%. Temperaturę pokoju staraliśmy się utrzymywać stale ok. 20°. Ponieważ kilka prób klarowania roztworów (np. pastą wodorotlenku glinowego) wykazało, że powoduje ono zmianę polaryzacji, cedziliśmy więc tylko roztwory przez dobre sączki analityczne, bez klarowania.

W tablicy I podane są przeciętne wyniki polaryzacji kilkudziesięciu próbek cukrów białych, z podziałem ich z jednej strony według wielkości ziarna (grube, średnie, drobne), z drugiej — według zabarwienia, oznaczonego „na oko" (żółte, żółtawe, białe).

TABLICA I.

Polaryzacja cukrów białych.

Kryształy	Żółte	Żółtawe	Białe	Przeciętne
Grube	99,77	99,87	99,99	99,88
Średnie	99,77	99,78	99,88	99,81
Drobne	99,83	99,85	99,98	99,89
Przeciętne . . .	*99,79*	*99,83*	*99,95*	**99,86**

Oznaczenia polaryzacji dla chemicznie czystej sacharozy i dla rafinady dały, co następuje:

Chemicznie czysta sacharoza ,,C. L. C." . .	99,84
Chemicznie czysta sacharoza ,,B. of. St." .	99,84
Rafinada *D* (z głów)	99,94
Kryształ rafinowany gruby *D*	99,96

Z danych naszych wolno wnioskować:

1) że przeciętna polaryzacja naszych dzisiejszych cukrów białych (zwykłych; nie rafinowanych) wynosi ok. 99,8%, wahając się w granicach 99,70 — 99,95;

2) cukry rafinowane polaryzują ok. 100%;

3) chemicznie czysta sacharoza polaryzuje wyraźnie mniej, niż cukry rafinowane, bo ok. 99,85%. Fakt ten, znany już z badań Stańek'a, prowadzi do wniosku, że nasze cukry białe, fabrycznie otrzymywane, zarówno bardzo dobrze afinowane zwykłe jak rafinowane, zawierają jakąś domieszkę silnie prawoskrętną, oczywiście w minimalnej ilości;

4) cukry bardziej białe, zgotowane z mniej zabarwionych soków gęstych i silniej wybielone, mają polaryzację wyższą, aniżeli gorsze cukry o bardziej żółtem zabarwieniu.

Praktycznie zaś biorąc, nasuwa się wniosek, że oznaczenie polaryzacji cukru białego nie jest dostatecznie pewnem kryterjum do oceny stopnia jego czystości, zarówno ze względu na trudność osiągnięcia prawidłowego wyniku, jak z powodu obecności domieszek optycznie czynnych.

b) *Zawartość popiołu* oznaczono w kilkudziesięciu cukrach przedewszystkiem metodą zwykłą przez spopielanie z H_2SO_4. I tu napotkaliśmy znaczne trudności wykonania. Przy ważeniu popiołu na zwykłej wadze analitycznej możemy osiągnąć dokładność ważenia do 0,1—0,2 *mg* popiołu, co przy użyciu odważki 5 *gr* daje dokładność oznaczenia 0,002—0,004%. Tablica II podaje wyniki oznaczeń popiołu ogólnego (siarczany —1/10).

TABLICA II.

Zawartość popiołu ogólnego w cukrach białych.

Kryształy	Żółte	Żółtawe	Białe	Przeciętne
Grube	0,023	0,023	0,018	0,0213
Średnie	0,026	0,024	0,014	0,0213
Drobne	0,019	0,022	0,022	0,0211
Przeciętne . . .	*0,0230*	*0,0231*	*0,0177*	**0,0212**

Wśród zbadanych kryształów białych część była kryształami rafinowanemi. Granice zawartości popiołu wynosiły: od 0,009% do 0,045. Oznaczenie zawartości popiołu w naszych dzisiejszych cukrach białych rzuca dużo światła na ich wartość istotną i pozwala stwierdzić, że są one znacznie lepsze od cukrów białych przedwojennych, dla których, według M. Wasiljewa, zawartość popiołu wynosiła 0,05 — 0,10%.

Zawartość popiołu jest dość pewną miarą rzeczywistej wartości cukru, gdyż ogólna zawartość niecukrów jest prawdopodobnie dość dokładnie proporcjonalna do ilości popiołu (rozpuszczalnego).

Niestety, dokładne oznaczenie popiołu w cukrach białych, szczególniej w rafinowanych, zwykłą metodą spopielania jest sprawą trudną, wobec nikłej zawartości popiołu w tych cukrach. Zastąpienie zwykłej wagi analitycznej mikrowagą mogłoby oznaczenia te uczynić bardziej pewnemi.

Podajemy tu jeszcze wyniki oznaczeń popiołu w niektórych innych gatunkach cukru białego:

Cukry, kupione w sklepach (11 próbek). . .	0,028%
Typy polskie:	
wzorcowe	0,014
„minimalne"	0,030
Typ angielski *A*	0,104
Typ angielski *B*	0,008
Kryształy rafinowane	0,007 — 0,009
Rafinada (z głów) *D*	0,003 — 0,004
Chemicznie czyste sacharozy:	
„C. L. C."	0,0005 — 0,001
„B. of. St."	0,001

Uważając oznaczenie popiołu za dostatecznie pewną metodę określenia rzeczywistej wartości cukrów białych wysokiej czystości, w tej liczbie produktów rafinerskich, już od r. 1926/27 zajmowaliśmy się sprawą oznaczania popiołu (rozpuszczalnego) w cukrach białych i produktach rafinerskich metodą mierzenia przewodnictwa elektrycznego roztworu

cukru. Wyniki oznaczeń, wykonanych wspólnie z p. M. Werkenthinówną przy użyciu przyrządu Tödt'a, wykazały, że metoda ta rokuje jak najlepsze nadzieje w zastosowaniu do cukrów białych i produktów rafinerskich[1]). Obszerna zaś naukowa praca, wykonana w r. 1928/29 wspólnie z p. T. Pietrzykowskim (dokładne sprawozdanie z tej pracy podane będzie w dalszym ciągu niniejszych „Prac"[2]) ostatecznie ustaliła metodykę wykonania oznaczeń i wartość tej metody do oceny cukrów białych. Z równoległych oznaczeń zawartości popiołu ogólnego (metodą spopielania) i popiołu rozpuszczalnego (metodą przewodnictwa elektrycznego) wynika, że w zwykłych naszych cukrach białych, przy ogólnej zawartości popiołu ok. 0,025, zawartość popiołu nierozpuszczalnego (z różnicy: popiół ogólny — popiół rozpuszczalny) wynosi ok. 20 — 30% popiołu ogólnego. Dla kryształów rafinowanych niema różnicy między popiołem ogólnym i popiołem rozpuszczalnym; dotyczy to również typów angielskich *A* (pomimo wysokiej ogólnej zawartości popiołu) i *B*. Kryształy o większej zawartości popiołu nierozpuszczalnego dają roztwory mętnawe lub wyraźnie opalizujące. Nieobecność popiołu nierozpuszczalnego jest jedną z cech, świadczących o wysokiej jakości cukru. Otrzymanie takiego cukru ze zwykłych soków gęstych wymaga gotowania cukrzyc z soku o wysokiej gęstości [60° — 70° *Bx*], bardzo starannie cedzonego przez odpowiednie tkaniny, lepiej w połączeniu z zastosowaniem węgli aktywowanych lub innych środków, zapewniających dokładne usunięcie subtelnych mętów (np. „celitów"[3]), krótko mówiąc wymaga soku gęstego zupełnie klarownego, posiadającego t. zw. „ogień".

c) *Zawartość wilgoci* w badanych cukrach, wynosząca przeważnie ok. 0,01 — 0,02% wykazała, że wszystkie one były normalnie suche, co wynikało ze sposobu pobrania i przechowania próbek. Zauważyć trzeba, że dokładne oznaczenie tak małych ilości wilgoci jest także sprawą arcytrudną. Oczywiście, te nasze oznaczenia wilgoci nie mówią jeszcze nic o zawartości wilgoci w cukrach, zaworkowanych w fabryce, szczególniej po dłuższem ich przechowaniu.

d) *Zawartość cukru przemienionego* („substancyj redukujących"). Oznaczenie cukru przemienionego zwykłą metodą 2-minutowego gotowania z płynem Fehling'a pozwala na wykrycie cukru przemienionego dopiero przy zawartości wyraźnie powyżej 0,05%, ponieważ przy metodzie tej nawet chemicznie czysta sacharoza strąca tlenek miedziawy w ilości odpowiadającej ok. 0,05% inwertu. Jest jednak metoda, która pozwala na dokładne oznaczenie cukru przemienionego nawet w ilości 0,005 — 0,01%. Jest to metoda, podana dawniej przez Pellet'a, a następnie sprawdzona i ulepszona przez J. Babińskiego[4]). Metoda polega na 10 minutowem ogrzewaniu roztworu cukru z płynem Fehling'a w temperaturze 61 — 62°; w tych warunkach sama sacharoza nie redukuje zupełnie płynu Fehling'a. Metoda ta raz jeszcze została sprawdzona przez nas dla mieszanin chemicznie czystej sacharozy i różnych ilości cukru przemienionego, ze zwróceniem szczególnej uwagi na zawartość

[1]) Porównaj: Prof. K. Smoleński, Nowe prądy w chemji cukrowniczej, „Książka ku upamiętnieniu Stulecia Cukrownictwa Polskiego 1826/27 — 1926/27", Wydanie Gazety Cukrowniczej, Warszawa 1 — 3 Września 1927 r., str. 71, oraz „Prace Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego w latach 1926 i 1927", str. 24 i dalsze.

[2]) Nr. XLVIII.

[3]) Prace niniejsze XIX i XX.

[4]) Porównaj „Przepisy do kontroli fabrykacji w cukrowniach i rafinerjach", str. 64.

cukru przemienionego poniżej 0,05% aż do 0,005%. Otrzymaliśmy w ten sposób wykres, wiążący ilość mg Cu_2O i zawartość cukru przemienionego.

Zbadanie według tej metody 45 zwykłych cukrów białych (gorszych i lepszych) wykazało, że wszystkie one zawierają mniej niż 0,01% cukru przemienionego, t. j. praktycznie biorąc cukru przemienionego nie zawierają. Oczywiście, dotyczy to badanych próbek cukrów, które zaraz po pobraniu doschły na powietrzu, a następnie przechowywane były w warunkach, wykluczających wilgotnienie. Wykrycie tego ważnego faktu świadczy o tem, iż oznaczenie cukru przemienionego w świeżym, normalnie wysuszonym i przechowywanym w stanie suchości cukrze białym nie może być kryterjum stopnia ich czystości. Z drugiej zaś strony wykrycie cukru przemienionego w ilości powyżej 0,01 — 0,02% (metodą Pellet'a i Babińskiego) w cukrze, przechowywanym na składzie, świadczy o tem, iż cukier ten zaczyna wilgotnieć i ulegać rozkładowi drobnoustrojowemu.

Oznaczenie zawartości cukru przemienionego w niektórych innych gatunkach cukru białego dało następujące wyniki:

Kryształy rafinowane przeciętnie	0,012% (od 0,009 — 0,018)
Rafinada (z głów) *D*	0,016%
Chemicznie czysta sacharoza „C. L. C." . . .	0,004%
Chemicznie czysta sacharoza „B. of. St." . .	0,008%

Dziwny na pierwszy rzut oka fakt, iż kryształy rafinowane i rafinada mogą zawierać większą ilość cukru przemienionego, niż zwykłe cukry białe, znajduje, po bliższem zastanowieniu się, wytłumaczenie w tem, że zwykłe cukry białe gotowane są z soków o względnie wysokiej alkaliczności (pH = ok. 9,0—9,2), które przytem po drodze od soku surowego do soku rzadkiego przeszły przez energiczne działanie wapna, niszczące cukier przemieniony, cukrzyce zaś rafinerskie gotowane są z ulepów o znacznie niższej alkaliczności (pH = ok. 8,0—8,5, a dla dalszych rzutów poniżej 8); w rafinerjach naszych cukier przemieniony nie ulega zniszczeniu, przeciwnie — stale powstaje przez rozkład sacharozy i nagromadza się w mączkach dalszych rzutów. Przy wyrobie rafinady w głowach dość znaczne ilości cukru przemienionego powstają, jak to wykazał M. Wasiljew, w rozlewni i przy zabielaniu. Tworzeniu się cukru przemienionego w produktach rafinerskich sprzyja wynikająca z wysokiej ich czystości niedostateczna ilość soli „buforowych".

e) *Zawartość niecukrów organicznych*, wobec niepewności oznaczenia cukru przez polaryzację, nie może być dokładnie obliczona. Pojęcie o zawartości tych niecukrów, o ile mają one kwaśny charakter, może dać zawartość popiołu (rozpuszczalnego); zupełnie możliwą jest jednakże obecność także niecukrów organicznych o charakterze obojętnym, np. niektórych produktów rozkładu i kondensacji sacharozy („dekstryny"?).

f) *pH cukrów białych*. Ścisłe oznaczenie pH cukrów białych jest sprawą wielce trudną. Z natury rzeczy oznaczenie to może być wykonane dopiero w roztworze wodnym, ale wtedy wynik pomiaru zależy od rodzaju użytej wody (np. woda zwykła, rzeczna lub studzienna, o pH zwykle 7,0 — 7,5; zwykła woda destylowana o pH zwykle ok. 6,0; woda specjalnie czysta o pH bliskiem do 7,0; woda, obojętna na fenoloftaleinę o pH ok. 8,0 — 8,2) oraz od stężenia roztworu. Oznaczenie jest tem trudniejsze, iż przy użyciu wody destylowanej roztwór jest niezmiernie słabo zbuforowany.

Ta część naszych badań nie może być uważana za wykończoną. Oznaczyliśmy tylko *pH* dla kilkunastu próbek cukrów, w roztworze o stężeniu 50° *Bx* przy użyciu wody destylowanej o *pH* = 6,6—6,8, metodą kolorymetryczną.

Znaleźliśmy, co następuje:

dla cukrów „żółtych"	. . . .	*pH* = 7,7
„ „żółtawych"	. . . . . .	7,3
„ „białych"	. . . .	7,0
kryształów rafinowanych	. . . . . .	ok. 7,0
rafinady	. . . , ...	ok. 7,0.

Wahania *pH* dla cukrów zwykłych wynosiły: od 6,3 do 8,3, mieliśmy więc zarówno cukry wyraźnie kwaśne jako też alkaliczne na fenoloftaleinę. Z przytoczonych wyników pomiarów *pH* widać, że cukry bardziej białe, bardziej czyste posiadają niższe *pH*, są mniej alkaliczne, niż cukry bardziej żółte, mniej czyste. Jest to łatwe do zrozumienia, gdy uwzględnimy, że sama sacharoza jest substancją chemicznie obojętną, alkaliczność zaś cukru zależy od obecności na powierzchni kryształu cieniutkiej warstewki syropu międzykryształowego (odcieku), posiadającego wysoką alkaliczność (*pH* > 9,0); w cukrach bardziej białych, jako lepiej wybielonych, warstewka ta jest cieńsza.

g) *Zabarwienie i mętność cukrów.* Zewnętrzny wygląd kryształów cukru, a więc wielkość kryształu, stopień równomierności kryształu, barwa, przezroczystość, prawidłowość kryształu i t. p., są temi cechami, według których nabywca i spożywca sądzi, naogół słusznie, o jakości cukru białego. Każdy chętniej nabyłby kryształ rafinowany, niż zwykły średniego gatunku, gdyby nie różnica w cenie. Dla dokładniejszej oceny zewnętrznego wyglądu kryształu w różnych krajach ustalone zostały wzorce czyli typy cukrów białych. Polska posiada również takie typy, ostatnio rozesłane przez C. L. C. cukrowniom w r. 1928/29. Oprócz typów „wzorcowych", dających wzór, do którego zbliżać się winny dobre cukry białe, szczególniej produkowane na eksport, rozesłano także typy „minimalne", jako wzór najgorszego cukru, od którego cukry produkowane winny być w każdym razie lepsze.

Badane próbki cukrów zostały dokładnie porównane z typami zarówno wzorcowemi, jako też minimalnemi, przyczem kryształy grube porównano z typem kryształu grubego, średnie — z typem średniego i drobne — z typem drobnego. Dla dokładniejszego porównania wykonywano je w znanych już dziś powszechnie szklanych pryzmatach o trójkątnym przekroju. Rozpatrywano badane kryształy z jednej strony w świetle przechodzącem, z drugiej zaś — w świetle odbitem. Każdy cukier otrzymał stopień według stopnia zabarwienia, przyczem

Stopień I	oznaczał cukier	wyraźnie gorszy od minimalnego,
„ II	„ „	bardzo zbliżony do minimalnego,
„ III	„ „	wyraźnie lepszy od minimalnego, lecz znacznie gorszy od wzorcowego,
„ IV	„ „	wyraźnie gorszy od wzorcowego, lecz znacznie lepszy od minimalnego,
„ V	„ „	bardzo zbliżony do wzorcowego.

Z kilkuset ocenionych w ten sposób cukrów zaledwie kilka otrzymało stopień I, niewielka liczba II, znaczna większość cukrów otrzymała IV,

dość znaczna liczba V (w tej liczbie oczywiście wszystkie kryształy rafinowane), mniej więcej taka sama liczba — III. Ocena taka chlubnie świadczy o wysokiej naogół, co do zabarwienia, jakości polskich cukrów białych. Próbowano też porównywać polskie cukry z angielskiemi typami *A* i *B*, porównanie to jednak było trudne do objektywnej oceny, gdyż cukier *A*, dość drobny, posiadał brzydki szary odcień, odrębny od barwy cukrów polskich, zaś bardzo biały typ *B* (prawdopodobnie kryształ rafinowany) jest cukrem bardzo drobnym, z którym porównywać można było tylko niektóre również drobne cukry polskie. W każdym razie orzec można, że co do zabarwienia olbrzymia większość cukrów naszych jest dużo lepsza od angielskiego typu *A*, zaś pewna dość znaczna część cukrów polskich (kryształów zwykłych nie rafinowanych) bardzo zbliża się do typu *B*.

Rozpatrywanie cukrów w pryzmatach pozwoliło też wykryć różne inne cechy respective wady poszczególnych cukrów. Niektóre cukry, szczególniej grube, zawierały znaczną ilość kryształów przerośniętych (bliźniaczych) lub zlepkowych, co bardzo ujemnie wpływa na zewnętrzny wygląd cukru, a często i na jego istotną wartość. W dość wielu cukrach, nawet zupełnie dobrych, widać było niewielką liczbę żółtych źle wybielonych zlepków, pozostałości od źle oddzielonych grudek. Odcień zabarwienia cukrów był bardzo rozmaity: jako skrajne przypadki, wskazać można: kilka cukrów o odcieniu wyraźnie różowym (zapewne wskutek dodania do ultramaryny pewnej zbyt znacznej ilości karminu); pewną liczbę kryształów zanadto przeniebieszczonych, zielonkawych lub szarych.

Niektóre z cukrów w świetle przechodzącem miały wygląd mocno mętny, głównie z powodu starcia powierzchni kryształu (na Kreissach i sitach) i pokrycia jej pyłem cukrowym.

W celu oznaczenia istotnego zabarwienia cukrów w roztworach wodnych wypróbowaliśmy trzy metody i odpowiadające im przyrządy: 1) kolorymetr Stammer'a, 2) kolorymetr typu Duboscque'a i 3) spektrofotometr. Pierwsza metoda polega, jak wiadomo na porównaniu zabarwienia roztworu z zabarwieniem t. zw. normalnego szkiełka Stammer'a. Według drugiej metody porównywuje się zabarwienie badanego roztworu z zabarwieniem roztworu wzorcowego. Według trzeciej metody oznacza się spółczynnik gaszenia (pochłonięcia) światła α dla promieni o rozmaitej długości fali czyli o rozmaitej barwie; z otrzymanych danych można wykreślić krzywą pochłonięcia światła[1]). Wszystkie trzy metody mają tę wspólną wadę, iż przy oznaczaniu zabarwienia roztworów niecedzonych, często wyraźnie mętnych, lub cedzonych przez zwykłą bibułę, przepuszczającą główną część mętów, oznacza się nietylko zabarwienie ale zarazem mętność roztworów, przyczem zabarwiony roztwór (ciała barwne, znajdujące się w roztworze) zatrzymuje pewne rodzaje promieni, a subtelnie rozproszone cząsteczki zawiesiny—inne, zwykle mniej więcej w jed-

---

[1]) Bliższe wyjaśnienie metody tej znaleźć można w artykułach:

a) Dr. Freda Hoffman, Oznaczanie zabarwienia metodą Stammer'a i współczesne metody mierzenia zabarwienia, w szczególności przy pomocy fotometru polaryzacyjnego, tłum. Inż. W. Reicher. Gaz. Cukr. T. 60, 1927 r. str. 834.

b) K. Smoleński. Nowe prądy w chemji cukrowniczej, Prace C. L. C. w latach 1926 i 1927, str. 30.

c) Al. Szymański. O zabarwieniu i napięciu powierzchniowem kryształów konsumcyjnych. Gaz. Cukr. T. 67, 1930 r., str. 305 oraz Prace niniejsze XLVII.

nakowym stopniu wszystkie promienie widma czyli zatrzymują wogóle światło białe.

W kolorymetrach zwykłych — Stammer'a i Duboscque'a — mętność roztworu przy słabem zabarwieniu ogólnem czyni pomiar wysoce problematycznym, gdyż porównywać trzeba rzeczy nieporównalne: brunatnawo-żółte zabarwienie szkiełka lub roztworu wzorcowego z żółtoszarem zabarwieniem roztworu.

Wobec prostoty i względnej taniości kolorymetru Stammer'a oraz jego rozpowszechnienia w cukrowniach spróbowaliśmy roztwory cukrów białych (o 50° *Bx*) odcedzać (pod próżnią) przez t. zw. „membranowe" sączki („grube"). Otrzymuje się wtedy roztwory zupełnie klarowne, dla których pomiar w kolorymetrze Stammer'a da się już dość dokładnie wykonać, nawet dla cukrów słabo zabarwionych. Ponieważ jednak dla wielu celów praktycznych (np. dla cukrów białych, przeznaczonych do rafinowania, do wyrobu likierów) doniosłe znaczenie posiada nie tylko istotne zabarwienie roztworu cukru, lecz także jego stopień mętności, wprowadziliśmy dodatkowe oznaczenie stopnia mętności. Nie stosując narazie precyzyjnych „nefelometrów", używamy do tego celu przyrząd dość prosty, znany pod nazwą „diafanometru" König'a, w którym stopień przezroczystości (mętności) badanego roztworu (np. niecedzonego roztworu cukru) porównywuje się ze wzorcowem „mętnem" szkiełkiem, rozpatrując roztwór przez szkiełko czerwone, a następnie zielone; poczem według tablic i wzorów oblicza się stopień przezroczystości badanego roztworu, t. j. procentową ilość światła, przepuszczonego przez dany roztwór. Stopniem mętności, wyrażonym w %, nazywamy wtedy: 100 — stopień przezroczystości. Znaleziony stopień mętności dotyczy roztworu o 50° *Bx*.

Oto niektóre ze znalezionych rezultatów:

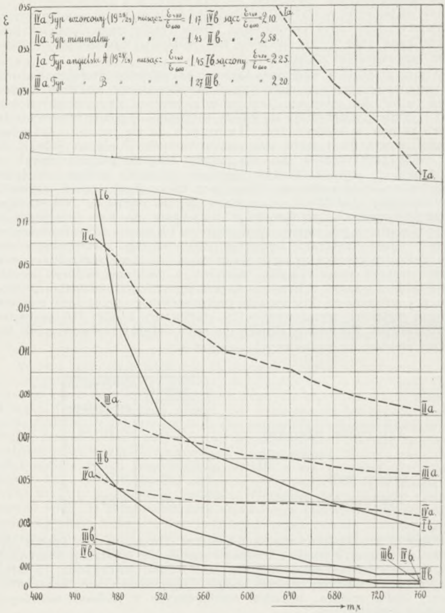
	Stopień mętności	Zabarwienie po odsączeniu
Typ polski, wzorcowy . .	3,5%	0,18° St.
„ „ , minimalny . .	12%	0,48°
Cukier biały *x*	8%	0,50°
Typ angielski *B*	4,0%	0,21°

Próby nasze zastosowania kolorymetru Duboscque'a spełzły dotychczas na niczem, z powodu trudności znalezienia substancji wzorcowej, której roztwór wodny posiadałby ten sam odcień zabarwienia, co odcedzone roztwory naszych cukrów białych. Wypróbowaliśmy bez skutku roztwory jodu, melasu, koloidów wydzielonych z melasu, niektórych barwników organicznych.

Natomiast zastosowanie spektrofotometru zarówno do roztworów niecedzonych, jak cedzonych przez membranowe sączki, dało, jak tego można się było spodziewać, rezultaty zupełnie pewne i wysoce pouczające (Rys. 41 i 42).

Roztwory niecedzone posiadają wielokrotnie wyższe spółczynniki gaszenia, aniżeli cedzone. Udział poszczególnych barw widma w zabarwieniu

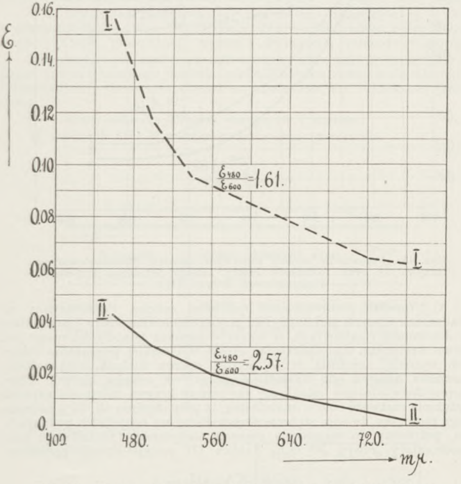
roztworów niecedzonych czyli mętnych jest zupełnie inny, niż w zabarwieniu roztworów sączonych przez membranowe sączki: roztwory niecedzone



Rys. 41. Krzywe spektrofotometryczne dla roztworów cukrów białych;
linje ciągłe — dla sączonych,
linje przerywane — dla niesączonych.

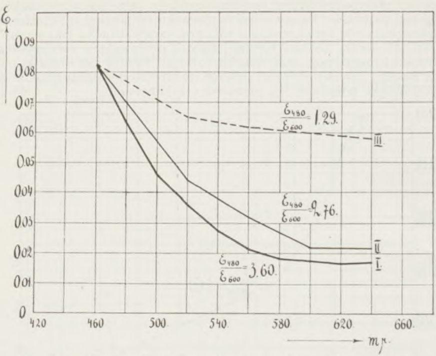
są zabarwione (przez męty) o wiele bardziej na niebiesko. Najprostszem przypuszczeniem, jakie tu uczynić możemy, jest myśl, że zawiesinę (męt) tworzy w głównej mierze ultramaryna, usuwana przez sączenie. Roztwory

cedzone posiadają także dla poszczególnych cukrów różną barwę o mniejszej lub większej przewadze barwy żółtej w stosunku do niebieskiej. Roztwory niecedzone posiadają barwę wybitnie różną od barwy szkiełka Stammer'a (Rys. 43). Roztwory cedzone bardziej zbliżają się do zabarwienia szkiełka, aczkolwiek i tu występuje dość znaczna różnica. Ogólny zaś wniosek, jaki uczynić należy, jest następujący: jedynie spektrofotometr daje dla cukrów białych należyte pojęcie o ich mętności i zabarwieniu.



Rys. 42. Krzywe spektrofotometryczne roztworów cukru białego:
Krzywa I — I niesączonego
Krzywa II — II sączonego.

Badanie spektrofotometryczne potwierdziło też wyniki pomiarów kolorymetrem Stammer'a, dotyczące względnego zabarwienia typów polskich i angielskich: polskie typy wzorcowe, zarówno w roztworach cedzonych jak niecedzonych, posiadają zabarwienie wyraźnie słabsze, niż angielski typ *B*, angielski zaś typ *A* posiada zabarwienie znacznie silniejsze, niż polski typ minimalny; zabarwienie to jest umiejętnie zamaskowane przez jakiś rozpuszczalny barwnik (indantren?), stąd przykre szare zabarwienie tego cukru.



Rys. 43. Porównanie odcieni zabarwień szkiełka Stammer'owskiego (krzywa I), oraz roztworów cukru białego: cedzonego (krzywa II) i niecedzonego (krzywa III).

h) *Napięcie powierzchniowe roztworów cukrów.* Przekonawszy się w badaniach naszych nad napięciem powierzchniowem soków i produktów w cukrowniach i rafinerjach, iż wielkość napięcia powierzchniowego jest dobrem kryterjum do oznaczenia jakości rafinerskiej produktów cukrowych wysokiej czystości, w tej liczbie cukrów białych, wykonaliśmy oznaczenia napięcia dla kilkudziesięciu próbek cukrów białych. Przez wstępne doświadczenia ustaliliśmy raz jeszcze krzywą zależności napięcia od stężenia roztworu cukru, znaleźliśmy, iż przy stężeniu ok. 25% napięcie osiąga minimum, to więc stężenie stosowaliśmy we wszystkich pomiarach. Czas, potrzebny do osiągnięcia napięcia statycznego, znaleźliśmy, jako wystarczający, równy 30 min. Tablica III podaje wyniki pomiarów.

TABLICA III.

Napięcia powierzchniowe — σ_w — roztworów cukrów białych.

Kryształy	Żółte	Żółtawe	Białe	Przeciętne
Grube	81,5	79,4	82,8	81,2
Średnie	78,6	80,0	81,2	79,9
Drobne	78,5	8,14	78,9	79,7
Przeciętne . . .	*79,4*	*80,3*	*80,9*	**80,26**

Jak widzimy roztwory cukrów białych (zwykłych) posiadają napięcie powierzchniowe znacznie niższe, niż roztwór chemicznie czystej sacharozy, dla której — przy $c = 25\%$ — σ_w wynosi 103,0%.

Wyraźnej ogólnej zależności σ od wielkości kryształu i od zabarwienia, ocenionego „na oko", nie wykryliśmy. Granice napięć dla poszczególnych cukrów wynosiły: od 73,5 do 85,7, przyczem najniższe napięcie posiadał cukier brzydki, szaro-żółty, zaś najwyższe — cukier ładny i biały.

Dla kryształów rafinowanych znaleźliśmy przeciętne $\sigma_w = 94,0$, w granicach 92,2 — 95,4. Dla rafinady: 99,0 — 103,0, niższe cyfry dotyczą zwykłej kostki prasowanej, wyższe — wyborowej rafinady w głowach.

Na zasadzie pomiarów naszych możemy twierdzić, iż oznaczenie napięcia powierzchniowego pozwala odróżnić zwykłe cukry białe od cukrów rafinowanych, oraz ocenić stopień wyrafinowania lub rafinerskiej jakości cukru.

i) *Ciężary właściwe cukrów, rzeczywiste i pozorne.*

W tablicach IV i V podajemy zestawienie pomiarów.

TABLICA IV

Ciężary właściwe pozorne cukrów białych.

Kryształy	Żółte	Żółtawe	Białe	Przeciętne
Grube	0,849	0,871	0,870	0,863
Średnie	0,884	0,895	0,875	0,884
Drobne	0,926	0,907	0,922	0,918
Przeciętne . . .	0,886	0,891	0,889	0,889

Minimum — 0,836.
Maximum — 0,973.

		P. G.	P. A. s.	P. A. f.
Typy polskie	wzorcowe .	0,906	0,901	0,943
	minimalne .	0,865	0,938	0,979

Typy angielskie: *A*. . . 0,978
B. . . 0,948
Kryształy rafinowane . . 0,917

Dane Tablicy IV prowadzą do dwóch wyraźnych wniosków:

1) iż ciężary właściwe pozorne cukrów białych są naogół wyższe od pospolicie przyjmowanych, albowiem 1 m^3 cukru waży od 840—970 *kg*, a nie ok. 800 *kg*, jak jest przyjmowane;

2) cukry drobniejsze posiadają wyższy ciężar, niż grube.

TABLICA V.

Ciężary właściwe rzeczywiste cukrów białych.

Zwykłe kryształy białe	1,586 — 1,593
(Kryształ zlepkowy	1,578)
Typy polskie	1,588 — 1,589
Typy angielskie	1,587 — 1,588
Kryształ rafinowany	1,590
Chemicznie czysta sacharoza „B. of St." . .	1,587
Chemicznie czysta sacharoza „C. L. C." . .	1,587
Rafinada, przekrystalizowana z wody . . .	1,589
Rafinada, przekrystalizowana z C_2H_5OH .	1,589
Rafinada, przekrystalizowana z CH_3OH . .	1,589

Jak widzimy, rzeczywisty ciężar właściwy cukrów białych różnych gatunków jest, w granicach błędów pomiaru, jeden i ten sam; wszystkie więc one przedstawiają jedną i tę samą modyfikację sacharozy. Wyjątek stanowi cukier biały, zawierający znaczną ilość zlepków, który posiada wyraźnie niższy ciężar właściwy, jest to jednak wynik tylko specjalnej struktury zlepków, które posiadają dość znaczny procent zamkniętych por.

k) *Punkty topliwości kryształów cukrów białych.*

Tablica VI podaje wyniki pomiarów.

TABLICA VI.

Kryształy zwykłe	p. t. = 187° — 189°
Kryształy rafinowane	183° — 185°
Rafinady	180° — 182°
Chem. czysta sacharoza „B. of St."	169° — 171°
Chem. czysta sacharoza „C. L. C."	181° — 183°
Rafinada, przekrystalizowana z wody	177° — 179°
Rafinada, przekrystalizowana z C_2H_5OH	178° — 180°
Rafinada, przekrystalizowana z CH_3OH	180° — 182°

Z danych tych wynika, że podczas kiedy rafinady, chem. czysta sacharoza „C. L. C." oraz rafinada, przekrystalizowana z różnych rozpuszczalników, posiadają mniej więcej ten sam p. t., wynoszący ok. 180°, — zwykłe kryształy białe posiadają p. t. wyraźnie wyższy, równy ok. 188°. Przyczyną prawdopodobną podwyższenia p. t. jest obecność w cukrach tych większej ilości popiołu. Rażąco też różni się od polskich cukrów białych chem. cz. sacharoza amerykańska, posiadająca p. t. ok. 170°. Przyczyną może być pochodzenie tej sacharozy od cukru z trzciny lub też odrębny sposób jej otrzymania. Znalezione przez nas fakty zasługują na dalsze naukowe badanie w związku z hipotezą o istnieniu kilku modyfikacyj sacharozy.

Na wykonaniu opisanych oznaczeń badanie nasze zostało przerwane. Zamierzone jeszcze były oznaczenia: *dokładności odsiania cukrów, twardości kryształów* przez oznaczenie ich ścieralności i t. p. oraz *zdjęcia mikrofotograficzne*. Ciekawe te oznaczenia wykonane będą w przyszłości.

Na zasadzie badań naszych uważamy, iż dla ściślejszej oceny cukrów białych, t. j. dla odróżnienia lepszych cukrów od gorszych, zwykłych od rafinowanych, najlepiej nadają się oznaczenia:

popiołu (rozpuszczalnego) metodą konduktometryczną,
napięcia powierzchniowego,
zabarwienia i mętności metodą spektrofotometryczną
lub z mniej pewnym wynikiem
zabarwienia wedł. Stammer'a po odcedzeniu roztworu przez sączek membranowy
i mętności diafanometrem König'a.

Na zasadzie tychże badań dochodzimy do przekonania, iż polskie zwykłe cukry białe są naogół cukrami wysokiej jakości, lepsze z nich nadają się jako dobry cukier konsumcyjny, gorsze — jako dobry materjał do rafinowania.

W najbliższej przyszłości część cukrowni naszych pójdzie zapewne w kierunku otrzymywania cukrów białych jeszcze wyższej jakości, zbliżonych do cukrów rafinowanych.

STRESZCZENIE.

Zbadano kilkaset próbek cukrów białych, pochodzących z kampanji 1927/28 r.

W Tablicy I podane są wyniki *polaryzacji* tych cukrów, podzielonych, z jednej strony, na: grube, średnie i drobne, a z drugiej — na: żółte, żółtawe i białe. Przeciętna polaryzacja wszystkich cukrów wyniosła 99,86 z wahaniem od 99,70 — 99,95. Chemicznie czysta sacharoza polaryzowała — 99,84; rafinada z głów — 99,96.

Tablica II podaje *zawartość popiołu* ogólnego, która przeciętnie wyniosła 0,0212%, z wahaniem od 0,009 (kryształ rafinowany) do 0,045. Opracowano też metodę konduktometrycznego oznaczania rozpuszczalnego popiołu. Według tej metody znaleziono: w chemicznie czystej sacharozie C. L. C. — 0,0005 — 0,001% popiołu, w sacharozie Bureau of Standards—0,001%; w rafinadzie z głów—0,003—0,004%. Oznaczając w zwykłych cukrach białych popiół ogólny zwykłą metodą i popiół rozpuszczalny konduktometryczną metodą, znaleziono, że polskie zwykłe cukry białe zawierają ok. 20 — 30% popiołu nierozpuszczalnego.

Zawartość cukru przemienionego oznaczano metodą J. Babińskiego, która pozwala wykryć nawet 0,005% inwertu. We wszystkich zwykłych cukrach białych znaleziono poniżej 0,01% cukru przemienionego. Natomiast w kryształach rafinowanych i w rafinadzie znaleziono cukru przemienionego nieco więcej (aż do 0,018%).

Oznaczanie pH prowadzi do wniosku, że zwykłe cukry białe mają różne *pH*: od 6,3 do 8,3, przyczem cukry najbardziej białe mają, naogół, *pH* niższe.

Dużo uwagi poświęcono sprawie oznaczania *mętności* i *zabarwienia* cukrów. Najlepsze rezultaty osiągnięto przy użyciu spektrofotometru: oznaczając spółczynniki ekstynkcji z jednej strony dla roztworów niecedzonych, a z drugiej — dla cedzonych przez sączek membranowy, usuwający nawet najsubtelniejsze męty, otrzymujemy wykresy, dające jasne pojęcie zarówno o mętności jako też o zabarwieniu (Rys. 41).

Kolorymetr Stammer'a nie nadaje się do prawidłowego oznaczania zabarwienia roztworu zwykłego cukru białego niecedzonego, natomiast — po odcedzeniu (usunięciu mętów) daje dość dobre wyniki. Do oznaczania stopnia mętności używano też diafanometr König'a.

Rys. 41, 42 i 43 dają też pojęcie o odcieniach zabarwienia cukrów białych, które to odcienie naogół są inne, aniżeli szkiełka Stammer'owskiego, inne też dla roztworów niecedzonych (bardziej niebieskie, ultramaryna), a inne — dla cedzonych.

Tablica III podaje *napięcia powierzchniowe* (względne) roztworów cukrów (o stężeniu 25° *Bx*), oznaczone tensiometrem du Noüy. Przeciętne napięcie znaleziono 80,26%, z wahaniami dla zwykłych cukrów od 73,5 do 85,7; dla kryształów rafinowanych znaleziono 92,2 — 95,4; dla rafinad: 99,0 (kostka prasowana) do 103,0 (rafinada z głów).

W Tablicy IV znajdujemy *ciężary właściwe* pozorne cukrów białych które wynoszą przeciętnie: dla grubych kryształów — 0,86, dla drobnych — 0,92. W Tablicy VI — rzeczywiste ciężary właściwe, które zgodnie dla różnych gatunków cukrów białych, a także dla chemicznie czystej sacharozy, wynoszą ok. 1,588.

Oznaczono też *punkty topliwości* zwykłych cukrów białych, wynoszące 187° — 189°, podczas kiedy chemicznie czysta sacharoza C. L. C. miała p. t. 180° — 182°.

Na zasadzie wykonanych badań autor uważa, iż do ściślejszej oceny cukrów białych najlepiej nadają się oznaczenia: popiołu (rozpuszczalnego) metodą konduktometryczną, napięcia powierzchniowego oraz zabarwienia i mętności metodą spektrofotometryczną.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

Caractéristique et évaluation des sucres blancs fabriqués en Pologne.

Résumé.

On étudia plusieurs centaines d'échantillons de sucres blancs, fabriqués pendant la campagne de 1927/28.

Dans la Table I sont recueillis les résultats de la polarisation des sucres, qui sont classés d'aprés leur aspect extérieur d'une part en: gros, moyens et fins, de l'autre en jaunes, jaunâtres et blancs. La polarisation moyenne de tous les sucres est 99,86 et varie entre les limites 99,70—99.95. Le saccharose chimiquement pur polarisa 99.84, le sucre raffiné (des pains de sucre) — 99,96.

La Table II donne la teneur en cendres totales, qui est en moyenne 0,0212% et qui varie entre 0,009% (pour les cristaux raffinés) et 0,045%. On élabora une méthode pour la détermination conductométrique des cendres solubles. On trouva par cette méthode: pour le saccharose chimiquement pur „C.L.C." —0,0005%—0,001% de cendres solubles, pour le saccharose du „Bureau of Standards" — 0,001%, pour le sucre raffiné (des pains de sucre) — — 0,003% — 0,004%. En déterminant pour les sucres blancs ordinaires les cendres totales par la méthode généralement adoptée et les cendres solubles par la méthode conductométrique, on trouva que les cendres des sucres blancs, fabriqués en Pologne, contiennent de 20% à 30% de cendres insolubles.

On détermina la teneur en sucre inverti par la méthode Babiński, qui permet de découvrir même 0,005% de sucre inverti. On trouva que tous les sucres blancs ordinaires contiennent moins que 0,01% de sucre inverti.

Pour les sucres raffinés (cristaux et pains de sucre) on trouva cependant un peu plus de sucre inverti (jusqu'à 0,018%).

La détermination du pH amena à la conclusion que le pH des sucres blancs n'est pas très uniforme, il varie entre pH 6,3 et 8,3; aux sucres les plus blancs correspondent les petites valeurs du pH.

La turbidité et la coloration des sucres blancs fut le sujet de recherches plus détaillées. Les meilleurs résultats furent obtenus en employant le spectrophotomètre: en déterminant les coefficients de l'extinction de la lumière homochrome d'une part pour les solutions non-filtrées, de l'autre — pour les solutions filtrées sur une membrane, retenant les turbidités mêmes les plus fines, on obtient des courbes d'extinction qui donnent une idée précise du degré de la turbidité et de la coloration (Fig. 41). Le colorimètre de Stammer ne peut pas être employé pour la détermination juste de la coloration d'une solution non-filtrée de sucre blanc, cependant pour les solutions filtrées (élimination des troubles) cet appareil donne d'assez bons résultats. Pour la détermination du degré de turbidité on employa aussi le diaphanomètre König.

Les courbes des Fig. 41, 42 et 43 donnent aussi une idée de la nuance de la coloration des sucres blancs; les nuances des sucres blancs diffèrent en général de la nuance du verre-type de Stammer; les nuances des sucres sont aussi différentes pour les solutions non-filtrées (plus bleues, bleu d'outremer) et pour les solutions filtrées.

La Table III donne les tensions superficielles relatives des solutions 25 Bx des sucres blancs, déterminées à l'aide du tensiomètre du Noüy. On trouva que la tension superficielle des solutions des sucres blancs ordinaires était en moyenne 80,26% en variant entre 73,5% et 85,7%; pour les sucres raffinés on trouva: cristaux raffinés 92,2% — 95,4%, cubes pressés — 99,0%; pains de sucre 103,0%.

Dans la Table IV on trouve les poids spécifiques apparents des sucres blancs, qui sont en moyenne: pour les sucres à gros grains — 0,86, pour les sucres fins — 0,92. La Table VI présente les poids spécifiques réels, qui sont pour les différentes qualités des sucres blancs, comme pour le saccharose chimiquement pur tous égaux à 1,588 environ.

On détermina enfin les températures de la fusion des sucres blancs, ces températures étaient 187° — 189°, tandis que la température de la fusion du saccharose chimiquement pur „C. L. C." avait été déterminée à 180° — — 182°.

En s'appuyant sur ses essais, l'auteur arrive à la conclusion, qu'une évaluation précise des sucres blancs peut être faite le mieux en déterminant la tension superficielle, les cendres solubles par la méthode conductométrique et la coloration et la turbidité par la méthode spectrophotométrique.

XXIV

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. M. WERKENTHIN.

O suszeniu, chłodzeniu i odsiewaniu cukru białego*)

WSTĘP.

Technika suszenia, chłodzenia i odsiewania cukru białego jeszcze niedawno, bo w okresie ostatnich lat przed wojną, nie zaprzątała zbytnio uwagi cukrowników polskich: urządzenia do tego celu służące były względnie bardzo proste i czyniły zadość ówczesnym wymaganiom. Cukrownie b. Kongresówki nastawione były na niewielkie, powoli tylko wzrastające, przeroby; znaczną część cukru białego przeznaczano na wyrób rafinady; mniej zamożna część ludności, która była głównym spożywcą „kryształu", nie stawiała zbyt wysokich wymagań co do zewnętrznego wyglądu cukru. Cukrownie b. Zaboru Pruskiego produkowały prawie wyłącznie cukier surowy i sprawy techniczne, o których tu mówimy, nie istniały dla nich.

Jeżeli sięgniemy pamięcią wstecz na jakie lat 30—40, to w olbrzymiej większości ówczesnych niewielkich cukrowni polskich znajdziemy do suszenia i chłodzenia cukru t. zw. *„góry cukrowe"*: dość duże sale, położone zwykle na najwyższem piętrze cukrowni, nieposiadające urządzeń do sztucznego ogrzewania i wentylowania; w salach tych gorący i wilgotny cukier, sypiący się z podnośnika, robotnicy rozrzucali ręcznemi szuflami, niegrubą warstwą, powtarzając tę czynność w razie potrzeby parokrotnie. Odsiewanie w dzisiejszem znaczeniu tego słowa, t. j. segregacja cukru przez odsiewanie na kilka gatunków o różnej grubości ziarna, nie istniało; oddzielano tylko kryształ od grudek, przerzucając cukier przez sito o względnie dużych otworach.

---

*) Praca niniejsza referowana była na posiedzeniach Koła Techników Cukrowników w Warszawie w maju 1928 r. i w Poznaniu w kwietniu 1929 r.

Gaz. Cukr., **67**, 1930 r., str. 56, 81.

Wyrazem dość znacznego postępu było wprowadzenie *„bębna obrotowego“* (t. zw. „Falzman'a“), w którym cukier ulegał przedewszystkiem suszeniu i chłodzeniu, a wkońcu oddzieleniu od grudek przez sito. Ten dość prymitywny przyrząd, pracujący bez sztucznego ciągu powietrza, często wypuszczał cukier nieco jeszcze wilgotny i prawie zawsze zbyt gorący, tak iż trzeba go było jeszcze ręcznie szuflować.

Postępem dalszym było wprowadzenie na górę cukrową *przenośników „dryawkowych“ (trzęsel)* Kreiss'a. Ustawiano je zwykle za bębnem Falzman'a: pierwszem ich przeznaczeniem było przenoszenie cukru z pod Falzman'a do silosów cukrowych, jednocześnie jednak osiągano na nich dobre dosuszanie i chłodzenie cukru. Zdolność ich do spełniania tej funkcji sprawiła, iż zaczęto je ustawiać w cukrowniach polskich powszechnie, stopniowo zwiększając ich długość, tak iż wreszcie stały się one, po wyrzuceniu bębnów suszących, w większości cukrowni jedynym przyrządem do suszenia i chłodzenia cukru. Korzystając z Kreissów zaczęto też segregować cukier, zaopatrując ostatnie trzęsło w odpowiednie sita. W tem stadjum postępu cukrownie nasze zastała wojna.

Po wojnie wystąpił szereg przyczyn, które zmusiły cukrowników polskich do bliższego zajęcia się sprawami suszenia, chłodzenia i odsiewania cukru. Przedewszystkiem cukrownie wielkopolskie przeszły stopniowo, prawie wszystkie, na wyrób cukru białego i musiały wprowadzić urządzenia, potrzebne do omawianych celów; jako cukrownie duże (o przerobie 10 000 — 15 000 *q*), mające do suszenia 3 — 4 razy większą ilość cukru, niż cukrownie b. Kongresówki, natknęły się one początkowo na dość znaczne trudności w osiągnięciu należytej sprawności technicznej zaprojektowanych urządzeń. Dotyczy to także, choć w mniejszej mierze, i tych cukrowni b. Kongresówki, które po wojnie znacznie zwiększyły swój przerób. Poza tem wszystkie cukrownie, produkujące cukier biały, muszą dziś większą, niż dawniej, zwracać uwagę na jakość cukru białego, nietylko istotną (jego wartość techniczną), lecz i czysto zewnętrzną, t. j. na piękny wygląd kryształu. Spożywca, zarówno wewnętrzny jak zagraniczny, wymaga kryształu bardzo białego, równego, o ziarnie ściśle określonej wielkości, połyskliwego i ostrego. Nadprodukcja cukru zmusza producenta do daleko posuniętego uwzględnienia tych wymagań spożywcy. Otrzymanie zaś takiego pięknego kryształu wymaga nietylko zrobienia odpowiedniego cukru, lecz także umiejętnego i starannie wykonanego suszenia i chłodzenia oraz zwrócenia wielkiej uwagi na prawidłowe odsiewanie cukru. Nieumiejętne wykonanie tych czynności może znacznie obniżyć wartość handlową cukru nawet bardzo ładnego po wyjściu z wirówki.

Aczkolwiek zagadnienia technologiczne, związane z suszeniem, chłodzeniem i odsiewaniem cukru, są niewątpliwie o wiele prostsze, aniżeli wiele innych, których rozwiązaniem cukrownictwo poszczycić się może, jednakże nie są one znów tak proste, jakby się w pierwszem przybliżeniu mogło wydawać. Ściślejszych badań naukowych, dotyczących omawianych urządzeń, brakuje prawie zupełnie; w literaturze niewiele znaleźć można nawet zwykłych objektywnych opisów ich działania, a najlepsze nawet podręczniki cukrownictwa opis urządzenia i działania omawianej stacji podają pobieżny tylko i krótki. Nic dziwnego, że w tym stanie rzeczy przy instalacji lub przebudowie tej stacji w poszczególnych cukrowniach popełniane bywają niekiedy dość poważne błędy. Uważając, iż kosztem cudzych błędów najlepiej się można nauczyć, przytoczymy tu kilka charakterystycznych przykładów takich błędów, zauważonych przez jednego z nas przy objeździe cukrowni w r. 1925/26 i 1926/27.

1) Cukrownia *X* posiadała nowo urządzoną po kapitalnej przebudowie „górę cukrową”, jako wielką piękną salę; do suszenia i chłodzenia cukru służyło około 150 *m* długości trzęseł Kreiss'a (na 15 000 *q* buraków); silna wentylacja tłoczyła powietrze do sali, ale... powietrze pobierane było przez wentylator z wirowni, a więc — gorące i wilgotne. Nic dziwnego, że pomimo pięknego urządzenia, cukier opuszczał tę stację często wilgotny i gorący.

2) W cukrowni *Y* — 130 *m* Kreiss'ów (przerób około 10 000 *q*), ustawionych w sali zupełnie zimnej, niewentylowanej; cukier często wilgotny.

3) W cukrowni *V*— cukier już wysuszony wchodził do dużej pięknej sali nad silosami; sala ta bez żadnej wentylacji, naturalnej czy sztucznej, i niezaopatrzona w urządzenie do ogrzewania, łączyła się z pomieszczeniem, gdzie kończyła się suszarnia wieżowa do cukru, otwarta u góry, niezaopatrzona w wentylator, tak iż opary z wieży szły na salę. Po nastaniu chłodniejszych dni w dużej sali z sufitu i ścian płynęła woda, cukier, uprzednio wysuszony — wilgotniał.

Fakty, tu opisane, przekonały nas, iż sprawa suszenia, chłodzenia i odsiewania cukru zasługuje na bliższe zajęcie się nią, i że badania zarówno techniczne jak ściślej naukowe, dotyczące tej sprawy, mogą przynieść praktyczną korzyść cukrownikom polskim.

Badania nasze wykonane były w czasie kampanji 1926/27 i 1927/28 r.; objęły one ogółem 10 cukrowni, z których w 6 (oznaczanych dalej symbolami I — VI) przeprowadzone zostały szczegółowe badania, z innych zaś zaczerpnięto różnemi drogami potrzebne informacje; w r. 1929/30 wykonano w trzech cukrowniach, oznaczonych symbolami VII — IX, badania uzupełniające. Poza tem zebrano różnemi sposobami wiadomości o niektórych aparatach i urządzeniach, nieznajdujących dotychczas zastosowania w polskich cukrowniach.

WIADOMOŚCI TEORETYCZNE.

Zanim przejdziemy do opisu technicznych urządzeń i wykonanych przez nas badań, podamy najniezbędniejsze wiadomości teoretyczne, dotyczące suszenia i chłodzenia cukru.

1) Szybkość suszenia w zależności od stopnia wilgotności powietrza i od innych czynników.

Przypominamy przedewszystkiem, że cukier nasz, nawet chemicznie czysty (sacharoza), jest substancją hygroskopijną, nie w tym oczywiście stopniu, co chlorek wapnia lub kwas siarkowy, lecz w stopniu w każdym razie większym, niż o tem wielu praktyków mniema. Jeżeli kryształy cukru umieścimy, np. w temperaturze pokojowej, w atmosferze, całkowicie nasyconej parą wodną (np. w „eksykatorze”, napełnionym wodą zamiast chlorku wapnia), czyli w powietrzu, którego stopień wilgotności $w = 100\%$, to kryształy cukru przyciągać będą wilgoć z powietrza, w dość wolnem zresztą tempie; jeżeli doświadczenie to przedłużymy dostatecznie długo (zabezpieczywszy cukier od fermentacji przez dodanie odpowiedniego antyseptyka), to kryształy cukru wreszcie rozpłyną się. Odwrotnie, jeżeli kryształy cukru wilgotne umieścimy w atmosferze całkowicie suchej (np. w eksykatorze z chlorkiem wapnia),

czyli w powietrzu, którego stopień wilgotności $w = 0\%$, to kryształy cukru tracić będą wilgoć i po dostatecznie długim czasie wyschną całkowicie. Gdybyśmy dalej umieszczali kryształy cukru, w tej samej pokojowej temperaturze, w atmosferze o rozmaitym stopniu wilgotności, to znaleźlibyśmy, iż przy pewnym stopniu wilgotności w_n cukier nie wilgotnieje i nie wysycha, przy wszelkim stopniu wilgotności powyżej w_n cukier będzie wilgotniał, a przy wszelkim stopniu wilgotności poniżej w_n cukier będzie wysychał [1]).

Opisane zjawiska według ogólnej *teorji suszenia substancyj krystalicznych w wodzie rozpuszczalnych*, przyjętej przez jednego z nas, najłatwiej wytłumaczyć się dadzą w sposób następujący.

Przy wilgotnieniu kryształu woda osadza się na powierzchni kryształu, tworząc na niej cieniutką warstewkę roztworu substancji, np. cukru. Prężność pary tego roztworu w danej temperaturze t (przyjmujemy, że temperatura powietrza i kryształu jest jednakowa) niech wynosi p_1. Kryształ otoczony jest powietrzem o pewnym stopniu wilgotności w, któremu odpowiada prężność cząstkowa p_2 [2]). Ponieważ para może przechodzić z jednego środowiska do drugiego (z roztworu do powietrza lub odwrotnie) w tym tylko przypadku, jeżeli prężność jej w środowisku, z którego wychodzi, jest wyższa, aniżeli w środowisku, do którego wchodzi, więc:

jeżeli $p_1 > p_2$, to kryształ wysycha . . . . (1)
„ $p_1 = p_2$, to kryształ ani nie wysycha, ani nie wilgotnieje (stan równowagi),
„ $p_1 < p_2$, to kryształ wilgotnieje.

Prężność p_1 jest prężnością pary wodnej roztworu, znajdującego się na powierzchni kryształu. Najprostszem przypuszczeniem, jakie tu uczynić możemy, jest przyjęcie, że roztwór ten jest *roztworem nasyconym* w danej temperaturze; p_1 byłoby wtedy prężnością pary nasyconego roztworu substancji kryształu (np. cukru) w danej temperaturze [3]). Jak wiadomo prężność pary rozpuszczalnika (np. wody) dla roztworu substancji nielotnej (np. cukru) jest zawsze niższa, aniżeli prężność pary czystego rozpuszczalnika w tej samej temperaturze. Jeżeli więc przez p_w oznaczymy dla danej temperatury prężność nasyconej pary wodnej (nad czystą wodą), to mamy zawsze:

$$p_1 < p_w \quad \ldots \quad (2)$$

Różnica: $p_w - p_1$ będzie tem większa, im bardziej stężony jest roztwór na powierzchni kryształu.

---

[1]) Niestety, ścisłe doświadczenia takie nie były dotychczas przez nikogo wykonane, i stopień wilgotności powietrza w_n, przy którym cukier nie wysycha i nie wilgotnieje, oraz zależność jego od temperatury — nie są nam znane.

[2]) Dla przykładu obliczymy prężność p_2 dla powietrza o $t = 20°$ i stopniu wilgotności $w = 70\%$. Prężność pary, nasycającej powietrze w temperaturze 20°, według nieco dalej przytoczonej Tablicy I, wynosi 17,5 *mm* sł. rt. Prężność cząstkowa p_2 pary wodnej w powietrzu o stopniu wilgotności $w = 70\%$ wyniesie $17{,}5 \times 0{,}70 = 12{,}5$ *mm* sł. rt.

[3]) Niestety, nie posiadamy dotychczas dokładnych oznaczeń prężności pary dla roztworów wodnych sacharozy o różnem stężeniu c i zmiany jej w zależności od temperatury t.

Prężność p_2 jest prężnością cząstkową pary wodnej w powietrzu, otaczającem dany kryształ. Ta prężność może być dla każdej temperatury obliczona po uprzedniem oznaczeniu *stopnia wilgotności* $w\%$, czyli t. zw. wilgotności względnej powietrza (np. psychrometrem August'a). Z odpowiedniej tablicy (patrz Tablicę I) znajdujemy prężność p_w nasyconej pary wodnej w danej temperaturze; wtedy

$$p_2 = p_w \times \frac{w}{100} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

Prężności p_1 i p_2 wyrażamy zwykle w *mm* słupa rtęci.

W tej samej Tablicy I podane też są zawartości wilgoci γ (gr/m^3) w powietrzu, nasyconem parą wodną w różnych temperaturach.

TABLICA I.

Prężność nasyconej pary wodnej p_w (mm Hg i kg/cm²) oraz zawartość wody w powietrzu nasyconem parą wodną, γ (gr/m^3) — w różnych temperaturach.

(wg. Schüle'go)

Temperatura °C	Prężność p_w mm Hg	Prężność p_w kg/cm²	γ gr/m³	Temperatura °C	Prężność p_w mm Hg	Prężność p_w kg/cm²	γ gr/m
10	9,21	0,0125	9,40	31	33,71	0,0458	32,0
11	9,84	0,0134	10,03	32	35,67	0,0486	33,8
12	10,52	0,0143	10,67	33	37,74	0,0513	35,7
13	11,23	0,0153	11,38	34	39,91	0,0543	37,6
14	11,99	0,0163	12,05	35	42,19	0,0573	39,6
15	12,79	0,0174	12,83	36	44,58	0,0606	41,8
16	13,67	0,0186	13,66	37	47,08	0,0641	44,0
17	14,53	0,0197	14,49	38	49,71	0,0676	46,3
18	15,48	0,0211	15,36	39	52,46	0,0715	48,8
19	16,48	0,0224	16,29	40	55,34	0,0752	51,2
20	17,53	0,0238	17,3	41	58,36	0,0795	53,8
21	18,66	0,0254	18,3	42	61,52	0,0836	56,5
22	19,83	0,0270	19,4	43	64,82	0,0882	59,5
23	21,07	0,0287	20,6	44	68,28	0,0930	62,5
24	22,38	0,0305	21,8	45	71,90	0,0978	65,5
25	23,76	0,0324	23,0	46	75,67	0,103	68,5
26	25,22	0,0343	24,4	47	79,62	0,108	71,9
27	26,75	0,0363	25,8	48	83,74	0,114	75,8
28	28,36	0,0386	27,2	49	88,05	0,120	79,4
29	30,05	0,0408	28,7	50	92,54	0,126	83,2
30	31,83	0,0432	30,4				

Szybkość suszenia zależy głównie od różnicy prężności p_1 i p_2. Przy pozostałych jednakowych warunkach szybkość suszenia v', wyrażona np. w procentach wilgoci, usuniętej w jednostce czasu (np. 1 min.,)

może być z dostateczną dokładnością przyjęta, jako wprost proporcjonalna do tej różnicy, czyli

$$v' = k'(p_1 - p_2) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Wszystkie czynniki, które powodują zwiększenie p_1 lub zmniejszenie p_2, zwiększają szybkość suszenia.

Rozpatrzmy główne z tych czynników:

a) Czynnikiem pierwszorzędnej wagi jest temperatura, zarówno suszonego materjału jak powietrza. Przypuśćmy, dla uproszczenia rozważań, że temperatura kryształu i powietrza jest jednakowa. Wtedy ze wzrostem temperatury, np. od t_1 do t_2, prężność p_1 wzrasta (względnie znacznie), prężność zaś p_2 — nie ulega zmianie [1]). Wynikający stąd wzrost różnicy $(p_1 - p_2)$ może być bardzo znaczny, jak to widać z następującego przykładu.

Temperatura wzrasta od $t_1 = 20^0$ do $t_2 = 50^0$. Przypuśćmy, dla uproszczenia zadania, że p_1 bardzo mało różni się od p_w, tak, iż możemy uważać: $p_1 = p_w$, t. j. do oznaczenia p_1 możemy posiłkować się Tablicą I dla prężności nasyconej pary wodnej. Prężność ta wynosi: w 20^0 — 17,5 *mm Hg*, w 50^0 — 92,5 *mm Hg*. Powietrze w 20^0 posiadało, przypuśćmy, stopień wilgotności $w_1 = 60\%$, któremu odpowiada prężność cząstkowa pary: $p_2 = 17{,}5 \times \frac{60}{100} = 10{,}5$ *mm Hg*. Po ogrzaniu tego powietrza do 50^0 — p_2 pozostanie bez zmiany.

Szybkość suszenia wyniesie więc:

$$\text{w } 20^0\text{:} \quad v'_1 = k'(17{,}5 - 10{,}5) = 7\,k',$$
$$\text{w } 50^0\text{:} \quad v'_2 = k'(92{,}5 - 10{,}5) = 82\,k',$$

a więc ze wzrostem temperatury od 20^0 do 50^0 szybkość suszenia wzrośnie około 12 razy.

Ze wzrostem temperatury powietrza prężność cząstkowa p_2 zawartej w niem pary wodnej, jak już mówiliśmy, nie ulega zmianie, zmniejsza się natomiast (względnie znacznie) stopień wilgotności powietrza.

W naszym przykładzie stopień wilgotności wynosił w 20^0—$w_1 = 60\%$, w 50^0 zaś wyniesie tylko: $w_2 = \frac{10{,}5 \times 100}{92{,}5} =$ około 11,3%.

Powietrze takie, o znacznie niższym stopniu wilgotności, może pobrać znacznie większą ilość wilgoci, aniżeli pierwotne chłodniejsze powietrze, zanim prężność cząstkowa p_2 zawartej w niem pary zbliży się do p_1, t. j. zanim szybkość suszenia zbliży się do zera. Jeżeli przyjmiemy, jak wyżej, że $p_1 = p_w$, to mamy: 1 m^3 powietrza, nasyconego parą wodną w 20^0, zawiera (według Tablicy I) $\gamma_1 = 17{,}3$ gr/m^3 wody, w 50^0 zaś $\gamma_2 = 83{,}2$ gr/m^3. Wskutek tego 1 m^3 powietrza o $t_1 = 20^0$ może jeszcze pobrać, zanim dojdzie do stanu nasycenia, w naszym przykładzie:

$$a_1 = 17{,}3 - 17{,}3 \times \frac{60}{100} = \text{ok. } 6{,}9 \; gr \text{ wody;}$$

[1]) Przy założeniu, że powietrze rozszerza się pod stałem ciśnieniem, i że spółczynnik rozszerzalności pary wodnej, zawartej w powietrzu, jest ten sam, co spółczynnik rozszerzalności powietrza.

1 m^3 powietrza ogrzanego do $t_2 = 50^0$ może pobrać:

$$a_2 = 83,2 - 83,2 \times \frac{11,3}{100} = \text{ok. } 73,8 \text{ } gr \text{ wody},$$

t. j. około 11 razy więcej.

Możemy więc wykonać suszenie w wyższej temperaturze mniejszą ilością (objętością) powietrza, lub też przy suszeniu tą samą ilością powietrza osiągnąć większą szybkość suszenia,

b) przy stosowaniu tej samej temperatury suszenia szybkość suszenia będzie większa przy użyciu powietrza o niższym stopniu wilgotności, gdyż wtedy p_2 będzie niższe. Np. w wyżej cytowanym przykładzie przy suszeniu w 20^0 przy stopniu wilgotności $w_1 = 60\%$:

$$v'_1 = k'(17,5 - 10,5) = 7\,k'.$$

Przy stopniu zaś wilgotności $w_2 = 90\%$, któremu odpowiada $p_2 = 15,75$

$$v'_2 = k'(17,5 - 15,75) = \text{ok. } 1,8\,k',$$

czyli w pierwszym przypadku szybkość będzie około 4 razy większa.

c) Czynnikiem dużej wagi jest dalej szybkość wymiany powietrza, używanego do suszenia, mierzona np. w m^3 powietrza na 1 min. i na 1 *kg* suszonego materjału. Gdybyśmy pewną dość znaczną ilość suszonego materjału poddali zetknięciu z pewną niezbyt znaczną ilością powietrza, któregobyśmy nie poddawali wymianie, wtedy w miarę posuwania się suszenia naprzód, powietrze, pobierając wciąż nowe ilości pary wodnej, posiadałoby wciąż wyższy stopień wilgotności, czyli wyższą prężność cząstkową p_2 pary, przez co szybkość suszenia wciąż by malała, aż wreszcie po dojściu p_2 do wielkości p_1 suszenie by się przerwało, pomimo że materjał pozostałby jeszcze wilgotny. Chcąc doprowadzić suszenie do końca i osiągnąć dostateczną szybkość suszenia, musimy doprowadzać do zetknięcia z materjałem wciąż nowe ilości powietrza o dostatecznie niskiem p_2, tak ażeby po wyjściu z suszarni powietrze posiadało p_2 zawsze jeszcze dostatecznie niższe, aniżeli p_1. Oczywiście, że przy pozostałych równych warunkach szybkość suszenia będzie wzrastała ze wzrostem ilości powietrza, przypadającej w jednostce czasu na jednostkę suszonego materjału. Ze wzrostem temperatury powietrza, jak już o tem mówiliśmy, można obejść się mniejszą ilością powietrza dla osiągnięcia tej samej szybkości suszenia lub osiągnąć większą szybkość przy tej samej ilości powietrza.

d) Suszenie (przejście pary wodnej od kryształu do powietrza) zachodzi na powierzchni zetknięcia materjału i powietrza i różnica prężności $(p_1 - p_2)$, o której cały czas mówimy, dotyczy właściwie prężności na powierzchni zetknięcia, t. j. np. na powierzchni kryształu. Gdyby więc nie było żadnych czynników, które powodują mieszanie warstwy powietrza, bezpośrednio przylegającej do powierzchni materjału, z pozostałą masą powietrza, to szybkość suszenia byłaby niewielka, pomimo użycia znacznej ilości powietrza, gdyż warstwa powietrza, przylegająca do powierzchni, szybko zbliżyłaby się do stanu nasycenia $(p_2 = p_1)$. Chcąc więc przyśpieszyć suszenie, należy nie tylko doprowadzać dostatecznie dużą ilość powietrza, ale jeszcze postarać się o to, ażeby *warstwa powietrza, przylegająca do materjału, dostatecznie była wymieszana z całą masą powietrza*. Abstrahując od możności czysto mechanicznego wymieszania powietrza, które w suszarnictwie zastoso-

wania naogół nie znajduje, staramy się osiągnąć dostateczne wymieszanie powietrza, czyli „wyrównanie napięć reakcyjnych" w środowisku powietrza, następującemi sposobami:

1) doprowadzeniem powietrza do zetknięcia z suszonym materjałem warstwą nieznacznej grubości,

2) celowem wyzyskaniem powstających w powietrzu prądów przenoszenia (prądów konwekcyjnych), wynikających z różnicy gęstości różnych warstw powietrza; różnice gęstości wynikają albo z różnicy temperatur (prądy cieplne) albo z różnicy stężeń pary wodnej (prądy stężeniowe),

oraz 3) stworzeniem warunków, sprzyjających powstaniu w powietrzu dostatecznie energicznych „prądów wirowych". Powstanie tych prądów możemy wywołać: a) przez nadanie powietrzu dość znacznej szybkości ruchu, przekraczającej t. zw. „szybkość krytyczną", b) przez zmianę (raptowną) tej szybkości, c) przez zmianę (raptowną) kierunku ruchu, d) przez uderzenie powietrza o przeszkodę: omijanie przeszkód, przechodzenie przez „sita" (w szerokiem znaczeniu tego słowa), i t. p.

Ponieważ suszenie zachodzi tylko na powierzchni cząstek suszonego materjału, należy suszyć *materjały w dostatecznie rozdrobnionym stanie*, ażeby osiągnąć wyższą wartość „powierzchni właściwej" (stosunku powierzchni do objętości), wraz z którą wzrasta szybkość suszenia, oraz starać się o *dobre zetknięcie każdej z cząsteczek bezpośrednio ze świeżem powietrzem*. Przy suszeniu materjału w warstwach należy utrzymywać materjał w warstwie możliwie cienkiej lub (przy grubszej warstwie) zapewnić dolnym warstwom (znajdującym się w znacznie gorszych warunkach) dobre wymieszanie z górnemi („wyrównanie napięć reakcyjnych" w środowisku suszonego materjału).

Czynnikiem, który w wielu przypadkach z korzyścią może znaleść zastosowanie do suszenia, jest wykonanie suszenia *w sposób ciągły, w przeciwprądzie między suszonym materjałem i powietrzem*. Korzyści, wynikające z przeciwprądu, są tu te same, jakie wogóle zapewnia, według ogólnych zasad technologji, ten sposób wykonania procesu w porównaniu z wykonaniem we współprądzie (lub z wykonaniem perjodycznem); przy pozostałych równych warunkach przeciętna szybkość suszenia jest w przeciwprądzie większa, co pozwala albo na postawienie suszarni o mniejszych wymiarach, albo na użycie mniejszej ilości powietrza, albo — w pewnych granicach — na jedno i drugie.

Uwaga. W podanym tu zarysie podstaw teoretycznych suszarnictwa uwzględniliśmy tylko wiadomości, niezbędne do rozumienia sprawy suszenia cukru.

Na zakończenie zwracamy raz jeszcze uwagę na ten fakt, iż dla wilgotnego cukru mamy: $p_1 < p_w$: prężność pary wodnej na powierzchni kryształu jest mniejsza (zapewne dość znacznie) od prężności nasyconej pary czystej wody w tej samej temperaturze, z czego wynika, między innemi, iż szybkość suszenia cukru jest mniejsza (zapewne znacznie) od szybkości suszenia materjału w wodzie nierozpuszczalnego, np. mokrego piasku.

Wyżej przyjęliśmy, iż prężność p_1 według wszelkiego prawdopodobieństwa równa się prężności pary wodnej nasyconego roztworu cukru. Trzeba tu jeszcze dodać, że dla gorszych gatunków cukru (np. dla cukru surowego), które zawierają na powierzchni kryształu roztwór cukrowy o niskiej czystości (w teorji, po dojściu do stanu

równowagi, roztwór melasu) prężność p_1 (w tej samej temperaturze) jest jeszcze niższa, niż dla chemicznie czystego cukru, gdyż rozpuszczalność cukru w obecności niecukrów wzrasta, a i same niecukry obniżają prężność pary.

Przy szybkiem suszeniu cukru na powierzchni jego, wobec zdolności sacharozy do tworzenia przesyconych roztworów i powolnego wychodzenia z tego stanu (szczególniej w niskich temperaturach), może też powstawać roztwór przesycony, przez co p_1 obniżone zostanie jeszcze bardziej.

2) Szybkość chłodzenia cukru.

Szybkość chłodzenia cukru powietrzem, podobnie jak szybkość każdej wymiany ciepła między dwoma środowiskami, jest proporcjonalna do różnicy temperatur cukru i powietrza:

$$v'' = k'' \times (T - t) \times \sigma \ . \ (Cal/godz., kg) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

We wzorze (5): v'' oznacza szybkość chłodzenia, wyrażoną np. w *Cal* na 1 godzinę i na 1 *kg* cukru; T — temperaturę cukru, t — temperaturę powietrza, k'' — spółczynnik przenoszenia ciepła w Cal/m^2, 1^0, 1 *godz.*; σ — powierzchnię (m^2) cukru, przypadającą na 1 *kg* cukru.

Sprawę szybkości wymiany ciepła uważamy za powszechnie dostatecznie znaną; pozwala nam to na pominięcie rozpatrzenia czynników, wpływających na zwiększenie szybkości chłodzenia. Zresztą w dalszych częściach pracy niniejszej, a szczególniej w rozdziale, traktującym o szybkości chłodzenia cukru na przenośnikach Kreiss'a, będziemy mieli jeszcze sposobność omówić specjalny wpływ niektórych czynników na szybkość chłodzenia cukru.

Oprócz chłodzenia cukru w zwykły sposób przez wymianę ciepła przy zetknięciu cukru z chłodniejszem powietrzem, mamy jeszcze przy suszeniu do czynienia z *samoochładzaniem* się cukru przez odparowanie wilgoci kosztem ciepła, pobranego z samego cukru. Do tej sprawy powrócimy jeszcze w rozdziale następnym.

Z tego, co nam już wiadomo o szybkości suszenia cukru z jednej strony, a o szybkości chłodzenia z drugiej, widzimy, że suszenie wymaga zetknięcia cukru z powietrzem *gorącem*, chłodzenie zaś — z powietrzem *zimnem*. Teoretycznie rzecz biorąc, prowadzi to do wniosku, iż procesy suszenia i chłodzenia cukru winnyby być, całkowicie czy do pewnego stopnia, rozdzielone: cukier gorący winien być najsampierw wysuszony przez zetknięcie z dostatecznie ciepłem powietrzem, następnie zaś ochłodzony — zimnem powietrzem.

W następnych częściach pracy powrócimy jeszcze do sprawy rozdzielenia procesów suszenia i chłodzenia cukru.

3) Bilans cieplny suszenia i chłodzenia cukru.

Obliczmy, ile ciepła trzeba użyć na 100 *kg* wilgotnego cukru, ażeby go wysuszyć, i ile ciepła trzeba odjąć od cukru, ażeby go ochłodzić.

Do rozwiązania tych zadań trzeba przedewszystkiem wiedzieć: a) jaka jest *zawartość wilgoci* w cukrze białym, wychodzącym z wirówek i b) jaka jest *temperatura* tego cukru.

Dane te zaczerpniemy z wyników naszych pomiarów, wykonanych w czasie studjów w r. 1926/27, 1927/28 i 1929/30.

TABLICA II.

Temperatury cukru, wychodzącego z wirówek, i zawartość w nim wilgoci.

Cukrownia	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Przeciętnie
Temperatura cukru wychodzącego z wirówek	77	87	72,5	66	83	80	61	82,3	84,7	77,0°
Zawartość wilgoci %	0,27	0,35	0,47	0,59	0,69	0,35	—	—	—	0,45%

Tablica II podaje wyniki pomiarów dla 9 cukrowni. Pomiar temperatury wykonywano w ten sposób, iż w momencie wyładowania cukru z wirówki chwytano pewną dość znaczną ilość gorącego cukru (2—3 *kg*) do naczynia metalowego, wstawiając jednocześnie termometr, przyciskano mocno cukier i zawinąwszy wszystko w ścierkę, obserwowano wzrost temperatury aż do zatrzymania się słupka rtęci; jednocześnie pobierano próbkę cukru do naczynia z hermetycznym (dobrze szlifowanym) korkiem do oznaczenia wilgoci. Dane tablicy są przeciętnemi ze znacznej liczby oznaczeń dla każdej cukrowni.

Zarówno temperatura cukru, wychodzącego z wirówki, jak zawartość wilgoci zależą od bardzo wielu czynników, których nie będziemy tu rozpatrywali. Temperatura wahała się w granicach 61°—87°, wilgoć od 0,27% do 0,69%. Korelacji między temperaturą i zawartością wilgoci nie można się dopatrzeć. Przeciętnie temperatura wynosiła 77,0°, wilgotność — 0,45%.

Do obliczeń przyjmiemy: *temperaturę* $t = \mathbf{75°}$ i *wilgotność* $n = \mathbf{0{,}5\%}$.

a) **Ilość ciepła, potrzebna do wysuszenia 100** *kg* **cukru** (o $t = 75°$ i $n = 0{,}5\%$ H_2O).

Jest to ilość ciepła, potrzebna do odparowania — w temperaturze t — n *kg* wody o początkowej temperaturze t_0. Według znanego wzoru ilość ta wynosi:

$$q_1 = n\,(608 + 0{,}311 \times t - t_0)\ Cal \qquad (6)$$

W naszym przypadku przypuścimy, że odparowanie zachodzi w temperaturze, jaką posiada cukier, wychodzący z wirówek, t. j. że $t_0 = t = 75°$.

Znajdziemy wtedy:

$$q_1 = 0{,}5\,(608 + 0{,}311 \times 75 - 75) = \text{ok.} + \mathbf{280}\ Cal \qquad (7)$$

Obliczymy jeszcze, na ile stopni m ochłodziłby się cukier, gdyby *suszenie* zaszło wyłącznie *przez samoodparowanie*, t. j. kosztem własnego ciepła cukru. Jeżeli przez c oznaczymy ciepło właściwe cukru, to:

$$m = \frac{q_1}{100 \times c} \qquad (8)$$

Przyjmując $c = 0,25$ [1]), znajdujemy:

$$m = \frac{280}{100 \times 0,25} = \text{ok. } 11^0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

a więc temperatura cukru spadłaby od 75° do ok. 65°. Widzimy z tego obliczenia, iż cukier wychodzący z wirówek, posiada zapas ciepła aż nadto wystarczający, ażeby mógł wysuszyć „sam siebie".

b) **Ilość ciepła, którą trzeba odjąć od 100 *kg* cukru, ażeby go ochłodzić.**

Ażeby rozwiązać to zadanie trzeba ustalić, *do jakiej temperatury winien być ochłodzony cukier przed workowaniem.*

TABLICA III.

Temperatury workowanego cukru.

Cukrownia	Temperatury workowanego cukru	Temperatury powietrza	
		w workowni	w składzie
I	25, 34, 26	14,3	9,7
II	45, 46, 43	19,7	18,6
III	39, 37, 35, 34	15,2	—
IV	27, 29	14,1	11,0
V	43, 46, 29	—	13,6
VI	46, 33, 27	22,7	—
VII	38, 39	22,6	21,0
VIII	40, 43, 44, 46, 47,5	23,3	—
IX	33, 34, 44, 45, 47	od minim. 19,5 do maxim. 25,8	—

W Tablicy III podajemy wyniki pomiarów, wykonanych przez nas w 9 cukrowniach. Oprócz temperatury workowanego cukru (dla każdej z cukrowni mamy szereg cyfr, są to dane z poszczególnych dni), podajemy jeszcze przeciętne temperatury powietrza w workowni i w składzie cukru. Temperatura cukru w różnych cukrowniach jest bardzo różna; obok temperatury około 25° (I i IV) mamy też temperaturę około 45° (II), a nawet 47° (VIII i IX). Którąż z tych temperatur należy uznać za bardziej prawidłową? Z rozmów naszych z cukrownikami wynika, iż nie mają oni jednakowego ustalonego w tym względzie poglądu: jedni bronili „gorącego", inni „zimnego" ładowania cukru do worków, przyczem jedni i drudzy powoływali się na obserwacje i fakty z własnej praktyki, dorabiając teorję do tych faktów. Oczywiście, jedynym punktem, z którego należy tę sprawę rozpatrywać, jest wpływ temperatury workowanego cukru na zjawiska zachodzące przy przechowaniu cukru

[1]) Ciepło właściwe cukru przyjmowane jest zwykle jako 0,25. Ściślej jednak rzecz biorąc, jest ono zależne od temperatury. Według Hess'a:

$$c = 0,2387 + 0,00173 \times t_p,$$

gdzie t_p oznacza przeciętną temperaturę, przy której ciepło jest pobierane. Przyjmując np. $t_p = 70^0$, znaleźlibyśmy

$$c = 0,36.$$

Wtedy *m* wyniosłoby ok. 8°.

w składzie. Niestety, żadnych ściślejszych w tym kierunku badań dotychczas sami nie podjęliśmy, pozostaje więc nam droga czysto teoretycznych rozumowań. Rozumowania te prowadzą nas do wniosku, iż lepiej jest workować cukier o temperaturze niższej, byle tylko wyższej od temperatury składu, a więc o temperaturze raczej 25°—30°, aniżeli 40°—45°. Cukier o temperaturze początkowej 40°—45°, zanim ochłodzi się do temperatury składu (powiedzmy 10°—15°), będzie musiał przebywać przez czas długi z temperaturą 45°—25°. Należy tu przyjąć pod uwagę, iż przewodnictwo cieplne masy cukru w worku jest bardzo niskie, wymiary tej masy cukru są dość znaczne, worki szczelnie do siebie przylegają w warstwach i w planie; ruch powietrza w składzie jest nieznaczny. Są to wszystko warunki, które muszą opóźniać chłodnięcie cukru w składzie, i nie omylimy się chyba bardzo, przypuszczając, iż czas potrzebny na ochłodzenie cukru (od 45° do 25°) wynieść może 7—10 dni. Przebywanie cukru przez dłuższy czas w temperaturze 45°—25° należy uznać za niebezpieczne dla cukru, gdyż 1) w tej temperaturze przy długotrwałem jej działaniu zachodzi rozkład cukru (tworzenie się cukrów redukujących), choćby w stopniu bardzo nieznacznym; rozkład ten może być nieco większy, jeżeli cukier trafił do składu nieco wilgotny[1], a 2) w tej temperaturze, przy nieznacznej nawet zawartości wilgoci na powierzchni kryształu, mogą rozpocząć swoją szkodliwą działalność drobnoustroje. W skrajnych przypadkach skutkiem tych niepożądanych zjawisk może być ciemnienie i wilgotnienie cukru.

[Od praktyków z dawnych lat mojej działalności, a więc w cukrowniach ukraińskich, słyszałem też, że ładowanie gorącego (np. o 40°) cukru do zimnego (np. o 10°) składu wywołuje *szybkie* wilgotnienie cukru, a więc wilgotnienie, pochodzące jakby z innych jeszcze przyczyn, niż z wymienionych dopiero co w pp. 1 i 2, wilgotnienie, wynikające jakby z przyczyn czysto fizycznych: znacznej różnicy temperatur cukru w worku i powietrza. Wilgotnienie to miałoby więc charakter występowania zjawiska „punktu rosy". Zjawisko takie, na pierwszy rzut oka, przeczy elementarnej zasadzie fizyki, według której „rosa" występuje wtedy, kiedy do ciepłego powietrza wnosi się zimny przedmiot [2], tu zaś mamy stosunek wręcz odwrotny! Jednakże, możemy sobie teoretycznie wyobrazić zajście takiego wypadku, a nawet stwierdzić go doświadczalnie. Mianowicie, jeżeli do zimnego powietrza (składu) wniosę kolbę napełnioną ciepłem i wilgotnem powietrzem, to wewnątrz kolby na jej ściankach wydzieli się rosa. Worek z cukrem zawiera też powietrze, ciepłe — a jeżeli styka się ono z cukrem choćby nieco wilgotnym, — to posiadające też wysoki stopień wilgotności. W składzie powietrze razem z cukrem ulega stopniowemu ochłodzeniu, przyczem znaczna część wilgoci z powietrza, przy ochłodzeniu np. od 45° do 10°, może ulec wydzieleniu w postaci rosy. Rachunek prowadzi do wniosku, iż w ten sposób może cukrowi udzielić się w skrajnym przypadku ok. 0,005% wilgoci. Jest to oczywiście ilość, która, gdyby się równomiernie rozłożyła na cały cukier w worku, nie mogłaby wywołać jeszcze tego, co nazywamy wilgotnieniem; gdyby jednak (podobnie, jak w kolbie główna część wilgoci skrapla się na ściance) para skropliła się głównie w zwierzchniej zimniejszej warstwie cukru, to ilość wilgoci w tej warstwie mogłaby wzrosnąć wielokrotnie, prowadząc do wilgotnienia w ścisłem znaczeniu tego słowa. *K. S.*]

Póki przez specjalne doświadczenia nie będzie udowodnione, że wysoka temperatura nie przynosi żadnej szkody cukrowi w składzie,

[1]) Szybkość rozkładu zależy jeszcze od *pH*; cukry o odczynie obojętnym lub kwaśnym szybciej ulegną inwersji, aniżeli alkaliczne. Tu też zauważyć trzeba, że cukry najwyższej jakości (rafinowane) są bardziej kwaśne, aniżeli zwykłe cukry białe.

[2]) Wilgotnienie, przez osiągnięcie punktu rosy, występuje niekiedy na cukrze w składzie, zwykle na wiosnę, jeżeli do nieopalanego zimą składu, w którym temperatura cukru w workach pozostaje jeszcze niska (np. 5 — 10°), trafia ze dworu ciepłe wiosenne powietrze o wysokim stopniu wilgotności.

uważamy za bardziej racjonalne przyjąć, iż cukier winien być ochłodzony do ok. $25^0 — 30^0$, gdyż ta temperatura napewno nie może wywołać żadnych niepożądanych zjawisk.

Ponieważ cukier przez samoodparowanie wilgoci ochłodzić się może do $T_p = 65^0$, ażeby więc doprowadzić go do $T_k = 25^0$, pozostaje jeszcze ochłodzenie o

$$T_p - T_k = 65^0 - 25^0 = 40^0 \quad \ldots\ldots \quad (10)$$

Ażeby osiągnąć to ochłodzenie, trzeba od 100 *kg* cukru odjąć:

$$q_2 = (T_p - T_k) \times c \times 100 \; Cal \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

W naszym przypadku mamy:

$$q_2 = (65 - 25) \times 0{,}25 \times 100 = \mathbf{1\,000} \; Cal \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

4) Ilość powietrza, potrzebna do suszenia i chłodzenia cukru.

a) **Suszenie.** Ilość $V_1 \, m^3$ powietrza, potrzebna do wysuszenia 100 *kg* wilgotnego cukru, jest ilością powietrza, która jest w stanie pobrać *n kg* wody, usuwanej ze 100 *kg* cukru, przyczem powietrze po pobraniu wilgoci, musi pozostać jeszcze dostatecznie nienasyconem parą wodną, t. j. posiadać pewną prężność cząstkową pary p_k, niższą od p_w i od p_1, czyli stopień wilgotności w_k, dostatecznie niższy od 100%.

Ta ilość powietrza zależeć będzie: a) od pierwotnej zawartości wilgoci w powietrzu, b) od temperatury t_k, z którą powietrze opuszcza cukier i c) od stopnia wilgotności w_k, dopuszczalnego w odchodzącem powietrzu.

Do ścisłego obliczenia ilości powietrza, potrzebnej do suszenia i chłodzenia, w ogólnym przypadku najlepiej jest prowadzić obliczenie w jednostkach wagowych (kilogramach) powietrza, ażeby uniknąć poprawek, wywołanych przez zmianę objętości powietrza ze zmianą temperatury, przez zmianę ciśnienia barometrycznego i t. p.

W naszym jednak przypadku, kiedy zmiana temperatury powietrza, t. j. różnica: $t_p - t_k$ (początkowej i końcowej temperatury powietrza) nie przekracza $20^0 - 30^0$, co odpowiada zmianie objętości około 8 — 10%, a samo obliczenie nie potrzebuje być zbyt ściśle, możemy korzystać ze wzorów, podających odrazu objętości (m^3) powietrza.

Jeżeli oznaczymy:

przez γ_p — zawartość wilgoci w gr/m^3 dla powietrza, nasyconego parą wodną w początkowej temperaturze t_p;
„ w_p — stopień wilgotności tego powietrza;
„ γ_k — zawartość wilgoci w powietrzu, nasyconem parą wodną w końcowej temperaturze t_k;
„ w_k — stopień wilgotności tego powietrza;
„ n — ilość *kg* wody, którą trzeba usunąć ze 100 *kg* cukru,

to objętość (m^3) powietrza, potrzebna do suszenia 100 *kg* cukru, według przybliżonego wzoru wyniesie

$$V_1 = \frac{100\,000 \times n}{\gamma_k \times w_k - \gamma_p \times w_p} \; (m^3) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

Naprzykład, jeżeli początkowa temperatura powietrza wynosi $t_p = 20^0$, a stopień wilgotności $w_p = 60\%$, końcowa zaś temperatura powietrza

wynosi $t_k = 25^0$, a dopuszczalny stopień wilgotności $w_k = 70\%$, to według Tablicy I (patrz wyżej str. 270): $\gamma_p = 17,3$ gr/m^3, $\gamma_k = 23,0$ gr/m^3, i wtedy, przy ilości wilgoci w cukrze $n = 0,5$ kg.

$$V_1 = \frac{100\,000 \times 0,5}{23,0 \times 70 - 17,3 \times 60} = \text{ok. } 87 \; m^3.$$

TABLICA IV.

Przybliżone ilości powietrza V_1 m^3, potrzebne do suszenia 100 kg cukru.

[Początkowa temperatura powietrza $t_p = 20^0$. Stopień wilgotności $w_p = 60\%$. Zawartość wilgoci w cukrze $n = 0,5\%$].

Końcowa temperatura powietrza $t_k =$	20^0	25^0	30^0	35^0	40^0
Stopień wilgotności powietrza $w_k = 60\%$	∞	146	64	37	26
$w_k = 70\%$	289	87	46	29	20
$w_k = 80\%$	145	62	36	23,5	16

Tablica IV podaje obliczone według przytoczonego przybliżonego wzoru objętości powietrza o temperaturze początkowej $t_p = 20^0$ i stopniu wilgotności $w_p = 60\%$, dla różnych znaczeń: temperatury końcowej powietrza t_k (20^0, 25^0, 30^0, ...) i końcowego stopnia wilgotności w_k (60%, 70%, 80%).

Z rozpatrzenia danych tej tablicy widzimy, między innemi, iż ze wzrostem końcowej temperatury powietrza, ilość powietrza, potrzebnego do suszenia, bardzo znacznie spada.

b) **Chłodzenie cukru.** Do obliczenia ilości V_2 m^3 powietrza, potrzebnego do ochłodzenia cukru od temperatury $T_p = 65^0$ do temperatury $T_k = 25^0$, posłuży nam równanie bilansu cieplnego przy chłodzeniu cukru powietrzem, wykazujące, że ilość ciepła, oddana przez cukier, pobrana jest przez powietrze, którego temperatura wzrasta przez to od początkowej t_p do końcowej t_k.

$$V_2 \times (t_k - t_p) \times c_p \times \gamma = (T_p - T_k) \times c \times 100 = q_2 \quad . \; . \; . \; (14)$$

$$V_2 = \frac{(T_p - T_k) \times c \times 100}{(t_k - t_p) \times c_p \times \gamma} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (15)$$

We wzorze tym: c_p — oznacza ciepło właściwe powietrza (w granicach temperatur 20^0 — 40^0), γ — ciężar 1 m^3 powietrza (w temperaturze 20^0).

Przyjmując, według wyżej przytoczonego obliczenia:

$$q_2 = (T_p - T_k) \times c \times 100 = 1000 \ Cal.$$

oraz $c_p = 0{,}24$, $\gamma = 1{,}19$, znajdziemy

$$V_2 = \text{ok.} \ \frac{4000}{t_k - t_p} = \text{ok.} \ \frac{4000}{\Delta t} \ m^3 \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (16)$$

[$\Delta t = t_k - t_p$ oznacza różnicę końcowej i początkowej temp. powietrza].

Gdybyśmy uznali za dostateczne chłodzenie cukru od 65° do temperatury końcowej $T_k = 35°$, to znaleźlibyśmy

$$V'_2 = \text{ok.} \ \frac{3000}{\Delta t} \ m^3 \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (17)$$

TABLICA V.

Przybliżone ilości powietrza (m^3), potrzebne do ochłodzenia 100 kg cukru:

V_2 — przy ochłodzeniu cukru o 40°,
V'_2 — przy ochłodzeniu cukru o 30°.

Różnica końcowej i początkowej temperatury powietrza. Δt =	5°	10°	15°	20°	25°	30°
V_2 =	800	400	267	200	170	133
V'_2 =	600	300	200	150	120	100

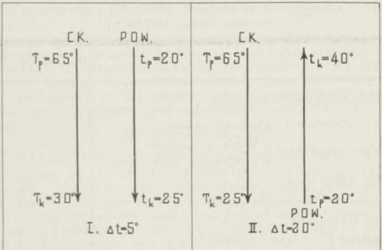
Tablica V podaje obliczone według przytoczonych wzorów ilości m^3 powietrza (o temperaturze 20°), potrzebne do ochłodzenia cukru: V_2 — o 40° (od 65° do 25°) i V'_2 — o 30° (od 65° do 35°), przy różnych wartościach Δt, różnicy końcowej i początkowej temperatury powietrza.

Przy chłodzeniu cukru we *współprądzie* między cukrem i powietrzem (Rys. 44, I) przy początkowej temperaturze powietrza $t_p = 20°$, końcowa temperatura t_k nie może przekroczyć 25°, jeżeli chcemy ochłodzić cukier choćby do 30°; wobec tego Δt nie może przekroczyć 5° i potrzebna ilość powietrza wynosi ok. 700 m^3. Przy chłodzeniu w *przeciwprądzie* (Rys. 44, II) Δt może z łatwością dojść do 20° (stwierdziliśmy to wielokrotnie w praktyce, w suszarniach wieżowych); wtedy potrzebna ilość powietrza wynosi tylko 200 m^3.

Ponieważ przy przeciwprądzie osiągamy wyższą temperaturę końcową powietrza, więc ilość powietrza, potrzebnego do suszenia, też wypada mniejsza. Widzimy z tego, że przeciwprądowe suszenie i chłodzenie cukru uznać należy za bardziej wskazane.

Suszenie i chłodzenie na trzęsłach Kreiss'a, ustawionych w zwykłych salach, związane jest zwykle z nieuporządkowanym ruchem powietrza, zbliżonym raczej do współprądu, to też wymaga znacznych ilości powietrza.

Porównanie danych, dotyczących ilości powietrza: V_1, potrzebnej do suszenia cukru, i V_2, potrzebnej do chłodzenia, wskazuje, iż ilość powietrza, potrzebnego do chłodzenia (do 25°—35°), znacznie przewyższa ilość, potrzebną do suszenia. Przytoczone dane dowodzą też, iż zarówno suszenie jak i chłodzenie cukru wymagają dość znacznej ilości powietrza, wynoszącej np. ok. 200—300 m^3 na 100 *kg* cukru. Przy suszeniu i chłodzeniu cukru na trzęsłach Kreiss'a w zwykłych salach naturalna wentylacja, nawet wzmożona przez otwieranie „latarni", okien, lufcików — zwykle nie wystarcza, nawet przy mniejszych przerobach. W dużych cukrowniach zainstalowanie *sztucznej wentylacji* staje się nieodzownem.



Rys. 44. Chłodzenie cukru powietrzem: we współprądzie — I i w przeciwprądzie — II.

Suszarnie wieżowe, bębnowe i t. p. z natury rzeczy muszą być zaopatrzone w sztuczną wentylację. Gdyby przyjąć za podstawę obliczeń 300 m^3 powietrza na 100 *kg* cukru, to wypadłoby na każde 1000 *q* przerobu dla cukrowni, produkującej wyłącznie cukier biały (w przypuszczeniu, że cukier równomiernie przechodzi przez suszarnię), posiadać sprawność wentylatora ok. 30 $m^3/_1'$, więc np. cukrownia o przerobie 10 000 *q* winnaby ustawić wentylator na 300 $m^3/_1'$.

CZĘŚĆ I.

SUSZENIE I CHŁODZENIE CUKRU.

W Tablicy VI podajemy dane o urządzeniach do suszenia, chłodzenia i odsiewania cukru, posiadanych przez cukrownie polskie, według ankiety naszej z roku 1927/28. Odpowiedź udzieliło ogółem 43 cukrownie, a więc około $^2/_3$ ogółu; 33 cukrownie, czyli 76,7%, stosuje do suszenia i chłodzenia przenośniki Kreiss'a, 10 zaś, czyli 23,3% — specjalne suszarnie, przeważnie typu wieżowego. Według dzielnic: Wielkopolska stosuje specjalne suszarnie w 6 cukrowniach z 13 (czyli w 46,2%, b. Kongresówka i pozostałe dzielnice — w 4 cukrowniach z 30 (czyli w 13%), olbrzymia zaś większość cukrowni b. Kongresówki

(87%) stosuje wyłącznie przenośniki Kreiss'a. Statystyka nasza, aczkolwiek nieco już przestarzała i niekompletna, rzuca wyraźne światło na urządzenia do suszenia i chłodzenia cukru: b. Kongresówka pozostaje naogół wierna ustawianym przed wojną przenośnikom Kreiss'a. Wielkopolska, która dopiero po wojnie przeszła na fabrykację cukru białego, ustawia lepiej dostosowane do dużych przerobów specjalne suszarnie, przeważnie typu wieżowego. W badaniach naszych staraliśmy się poświęcić jednakową uwagę różnym rodzajom urządzeń do suszenia i chłodzenia cukru.

TABLICA VI.

Dane o urządzeniach do suszenia, chłodzenia i odsiewania cukru
[według ankiety 1927/28 r.]

	Poznańskie	Kongres i inne
Nadesłało odpowiedź cukrowni	13	30
Suszenie i chłodzenie cukru:		
Specjalne urządzenia { Wieże z rusztami . . .	6	1
Specjalne urządzenia { Pustowójt, Sack, inne.	0	3
Kreissy, pasy	7	24+2
Odsiewanie cukru:		
Sita na Kreissach	6	20
Segregatory T. Śliwińskiego[1])	1	1
Bębny obrotowe	5	4+2

A. Przenośniki (trzęsła) Kreiss'a.

Przenośniki Kreiss'a stosowane są oddawna w cukrownictwie i w wielu innych gałęziach przemysłu, jako dobrze i pewnie działające urządzenia *mechaniczne* do przenoszenia materjałów sypkich (kryształów, ziaren) w płaszczyźnie poziomej. W cukrowniach, a zapewne i niektórych innych fabrykach, narzucono im także, niezupełnie może dla nich właściwą, rolę urządzeń do *suszenia* i *chłodzenia cukru*. W cukrowniach o mniejszym przerobie przeniesienie cukru w cienkiej, energicznie wstrząsanej, warstwie rzeczywiście wystarczało do wysuszenia i częściowego ochłodzenia cukru. Przy dużych przerobach okazała się potrzeba ustawiania dodatkowych przenośników, których przeznaczeniem jest już wyłącznie suszenie i chłodzenie cukru. Ogólna długość przenośników zaczęła dochodzić do 100—150, a nawet 200 *m*, skutek zaś w wielu przypadkach okazał się zawodny.

Konstrukcję mechaniczną przenośników Kreiss'a uważamy za powszechnie znaną. Dokładny opis konstrukcji oraz całkowitą teorję działania omawianych przenośników znaleźć można w dziełku: G. v: Hanffstengel „Die Förderung von Massengütern", 1921 r., str. 220—247.

[1]) W chwili obecnej segregatory T. Śliwińskiego pracują w 8 cukrowniach.
K. S.

l) Sprawność przenoszenia cukru.

Nie znajdując w literaturze cukrowniczej odpowiednich danych, oznaczyliśmy w paru cukrowniach faktyczną sprawność przenoszenia cukru na przenośnikach K r e i s s'a oraz spróbowaliśmy wyprowadzić wzór do obliczania tej sprawności.

Dla przykładu podajemy dane dla przenośników w cukrowniach I i II.

	Szerokość rynny e	Liczba wstrząsów na min. n	Produkcja cukru na dobę P	Przeciętna sprawność S_p
Cukrownia I	700 *mm*	300	1300 *q*	90 $kg/_1{}'$
„ II	500 *mm*	250	1200 *q*	83 „

Ponieważ w cukrowniach tych (jak i we wszystkich innych) przenośniki pracowały z dłuższemi przerwami, więc przez specjalne doświadczenia, w których zważono ilość cukru, przechodzącą przez przenośniki w przeciągu pewnego czasu (kilku godzin), kiedy pracowały one bez przerwy, znaleźliśmy, iż dla każdego z tych przenośników rzeczywista sprawność, przy przeciętnej grubości warstwy cukru $h = 4{,}0 - 4{,}5$ *cm*, wynosiła:

$$S = \text{ok. } 140\text{—}150\ kg/_1{}' \text{ cukru} \quad \dots \dots \dots \quad (18)$$

czyli ok. 0,18—0,19 $m^3/_1{}'$ (1 m^3 cukru waży ok. 800 *kg*).

Prócz tego wymierzyliśmy bezpośrednio szybkość p — „*posuwu*" cukru w $m/_1{}'$, określając czas przechodzenia cukru przez przenośnik o danej długości. W tym celu albo rzucaliśmy na powierzchnię cukru w rynnie drobny przedmiot, który posuwał się naprzód razem z masą cukru, albo po chwilowem zatrzymaniu dopływu cukru na przenośnik mierzyliśmy bezpośrednio czas przechodzenia cukru. Z szybkości posuwu p obliczaliśmy „*skok*" — s, t. j. długość drogi, którą przechodzi cukier przy jednym wstrząsie:

$$s = \frac{p}{n}\ (m) \quad \dots \dots \dots \dots \quad (19)$$

Z pomiarów tych znaleźliśmy:

	Szybkość posuwu	Skok
w cukrowni I	7,1 $m/_1{}'$	0,024 *m* (2,4 *cm*)
„ II	8,6 „	0,034 *m* (3,4 *cm*)

Znalezione szybkości posuwu odpowiadają *poziomemu* ustawieniu przenośników.

Na zasadzie rozważań i pomiarów naszych proponujemy następujący prosty *wzór do obliczania sprawności przenośników* K r e i s s'a:

$$S = 800 \cdot e \cdot h \cdot s \cdot n \quad \dots \dots \dots \dots \quad (20)$$

S oznacza sprawność przenoszenia cukru w $kg/_1{}'$;
e — szerokość rynny w m;
h — grubość warstwy cukru w m;
s — „skok" przy posuwie cukru w m;
n — liczbę wstrząsów (obrotów korbowodu) na minutę.

„Skok" s jest wielkością nieco mniejszą od średnicy d korby (mimośrodu), prowadzącej przenośnik; w przybliżeniu przyjąć można, iż

$$s = 0{,}7 - 0{,}8\ d \quad \dots \dots \dots \dots \quad (21)$$

Ściślejszą zależność s od d obliczyć można według wzorów, podanych we wspomnianem dziełku H a n f f s t e n g e l'a. Średnica d wynosi zwykle 2—4 *cm*. Zwracamy uwagę, że S jest sprawnością przy *poziomem* ustawieniu przenośników; wymiary: h, e i s we wzorze (20) podstawione są w *metrach*.

Podany wzór wyprowadzony został według następujących prostych zasad. Przy każdym wstrząsie cukier zostaje posunięty naprzód o pewną długość, równą „skokowi" s. Objętość v masy cukru, która przez to przesunięta zostanie, równa się

$$v = f \times s,$$

gdzie f oznacza powierzchnię przekroju cukru w rynnie, przyczem

$$f = e \times h.$$

Mamy więc przy jednym wstrząsie przesunięcie objętości cukru

$$v = e \times h \times s. \ (m^3)$$

Przy n wstrząsach na minutę mamy przesunięcie:

$$V = e \times h \times s \times n. \ (m^3)$$

Przy wadze 1 m^3 cukru = 800 *kg* mamy wreszcie sprawność przenośnika

$$S = 800 \times e \times h \times s \times n. \ (kg/_1')$$

Grubość h warstwy cukru, wielokrotnie przez nas mierzona, wynosiła w czasie doświadczeń nad szybkością posuwu i rzeczywistą sprawnością około 4—4,5 *cm*; w wielu zaś innych momentach znacznie wzrastała, dochodząc do 5—6 *cm*, a w innych cukrowniach niekiedy nawet do 8—9 *cm*. Ze względu na szybkość suszenia i chłodzenia uważamy grubość warstwy nawet 4,0—4,5 *cm* już za zbyt wysoką, nie powinna ona zdaniem naszem przewyższać 3,0 *cm*. Przy grubości warstwy $h = 5—6$ *cm* suszenie i chłodzenie cukru zostaje już w wysokim stopniu zahamowane.

Przykład obliczenia sprawności przenośnika. Jeżeli mamy: $e = 0,5$ *m* (500 *mm*), $h = 0,03$ *m* (3 *cm*), $s = 0,03$ *m* (3 *cm*) i $n = 300$, to

$$S = 800 \times 0,5 \times 0,03 \times 0,03 \times 300 = 108 \ kg/_1',$$

czyli około 1500 *q* cukru białego na dobę, co odpowiadałoby przerobowi około 10 000 *q* buraków.

Jednakże przy ustawianiu przenośników K r e i s s'a liczyć się trzeba z tem, że wirówki rzadko kiedy pracują bez przerwy: sprawność baterji wirówek jest prawie zawsze większa, niżby tego wymagała nieprzerwana praca na tej stacji; wynika to zapewne z chęci zabezpieczenia się przed zahamowaniem przerobu przy zdarzających się od czasu do czasu „ciężkich" warach, wymagających dłuższego wirowania. Wynikające przy wirowaniu przerwy wynoszą, według naszych obliczeń, w niektórych cukrowniach w pewnych okresach aż do 8 godzin na dobę, czyli około 30% roboczego czasu. Z tą okolicznością należy się liczyć przy projektowaniu przenośników i wogóle całej stacji suszenia, chłodzenia i odsiewania cukru.

Obliczoną więc według wzoru (20) sprawność przenośnika należy obniżyć o jakie 25%, czyli pomnożyć przez 0,75, ażeby otrzymać przeciętną sprawność S_p:

$$S_p = 0,75 \ S \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (22)$$

W cytowanym przykładzie będziemy wtedy mieli:

$$S_p = 0,75 \times 108 = 81 \ kg/_1'.$$

czyli około 1150 *q* cukru na dobę, co odpowiada przerobowi około 7700 *q* buraków.

Sprawność przenośnika wzrasta proporcjonalnie: do szerokości rynny *e*, do „skoku" *s* i do liczby *n* wstrząsów oraz do grubości *h* warstwy cukru. Szerokość rynny waha się w cukrowniach od 400—800 *mm*; przypuszczamy, że nie napotka przeszkód dalsze zwiększenie szerokości, np. do 1 *m*; oczywiście przy prawidłowej konstrukcji i doskonałem wykonaniu. „Skok", który wynosi zwykle 2—3 *cm*, mógłby też zapewne być zwiększony do 3,5—4,0 *cm*, a liczba wstrząsów do 350—400, szybkość zaś posuwu do 10—12 *m/₁'*. Przenośnik o zwiększonej sprawności przenosić będzie daną ilość cukru w cieńszej warstwie, co jest wysoce pożądane dla szybkości suszenia i chłodzenia cukru.

Przenośniki, ustawione pod kątem. Podany wzór (20) sprawności przenośnika, dotyczy, jak to już omawialiśmy, przenośników, ustawionych *poziomo*. W wielu cukrowniach, przy ustawianiu większej liczby przenośników, ustawia się je na wspólnym poziomie podłogi równolegle jeden obok drugiego, ażeby zaś osiągnąć możność przesypywania cukru z jednego przenośnika na drugi, ustawia się przenośniki *pod* pewnym *kątem wzniesionym* do poziomu [1]). Niekiedy też ustawia się przenośnik pod kątem wzniesionym specjalnie w celu podniesienia cukru.

Nie wszyscy zapewne zwrócili uwagę na to, że przy ustawieniu przenośnika pod kątem wzniesionym szybkość posuwu cukru zostaje znacznie obniżona. Oznaczając, w sposób wyżej opisany, szybkość posuwu dla znacznej liczby przenośników, zarówno poziomych jak pochyłych, z łatwością skonstatowaliśmy tę różnicę szybkości.

Oto np. wynik doświadczeń dla jednej z cukrowni, gdzie przenośniki o tem samem *e*, *n* i *s*, wykazały szybkość posuwu *p*:

ustawione poziomo . . . . $p = 7{,}1\ m/_1'$,
„ pod kątem $\alpha = 1^0 10' \ldots p = 5{,}7\ m/_1'$,
„ pod kątem $\alpha = 4^0 15' \ldots p = 3{,}4\ m/_1'$.

Jak widzimy, ustawienie przenośnika nawet pod tak małym kątem, jak około 1⁰, zmniejsza szybkość posuwu o 20%, ustawienie zaś pod kątem około 4⁰ — o 50% zgórą! Oczywiście fala cukru przechodzi i przez te przenośniki, ale *grubość* jej odpowiednio wzrasta: jeżeli, w danym przypadku, grubość warstwy na przenośniku poziomym wynosiła $h = 3$ *cm*, to na przenośniku o $\alpha = 1^0 10'$, $h =$ ok. 4 *cm*, a przy $\alpha = 4^0 15'$, $h =$ ok. 6,5 *cm*. Tak znaczne grubości warstwy, jak już mówiliśmy, przeszkadzają szybkiemu schnięciu i chłodzeniu.

Długość poszczególnych przenośników, sposób ich rozstawienia. Długość poszczególnych przenośników waha się w dość szerokich granicach, w zależności od miejscowych warunków. Najczęściej spotykaliśmy przenośniki o długości 10—15 *m*, ale widzieliśmy też przenośniki o długości 20—22 *m*. Krótsze od 8—10 *m* stosowane są rzadko, przeważnie tylko jako przejściowe.

Sposób rozstawienia przenośników widzieliśmy rozmaity, przeważnie uzależniony od posiadanych przez cukrownię swobodnych pomieszczeń i od czysto miejscowych warunków osiągnięcia przejścia cukru z pod wirówek do silosów nad workownią. Ta pewna przypadkowość w roz-

[1]) W jednej z cukrowni ustawione jest w ten sposób równolegle 6 przenośników.

mieszczeniu przenośników często ujemnie odbija się na sprawności ich względem suszenia lub chłodzenia cukru: przenośniki ustawiane są niekiedy nieprawidłowo, w pomieszczeniach zbyt szczupłych, zbyt zimnych lub zbyt gorących, wilgotnych, nieposiadających wentylacji, trudno dostępnych i t. d.

Obok przenośników, ustawionych na parterze, spotykaliśmy przenośniki, umieszczone na piętrze.

Przy większej liczbie przenośników, ustawionych obok siebie, widzieliśmy tylko ugrupowanie na jednym poziomie (na podłodze), ustawienia piętrowego (przenośnik pod przenośnikiem) w cukrowniach, które zwiedzaliśmy, nie znaleźliśmy.

We wszystkich cukrowniach pierwszy przenośnik znajduje się pod wirówkami, z których otrzymuje cukier. We wszystkich prawie cukrowniach przed ostatecznem suszeniem i chłodzeniem (ewentualnie przed odsiewaniem) cukier przechodzi przez podnośnik (kubełkowy), podający go na górne piętro (na przenośniki chłodzące lub na odsiewacze nad silosami).

Zużycie energji mechanicznej przez przenośniki Kreiss'a nie było przedmiotem naszych badań. We wspomnianem wyżej dziełku Hanffstengel'a znajdujemy dokładne, teoretycznie wyprowadzone, wzory do obliczania zużycia energji mechanicznej (str. 243—245).

Wzór ma następującą postać:

$$N = \frac{n^3 \times r^2 \times G_s}{4000} + \frac{w \times Q \times L}{270} \; (K. M.) \quad . \; . \; . \; . \quad (23)$$

We wzorze tym: N — oznacza przeciętne zużycie energji ($K. M.$) *na wale korby*, n — liczbę wstrząsów na minutę, r — ramię korby (m), G_s — ciężar pustego przenośnika (t); w — spółczynnik oporu, który może być przyjęty ok. 0,60 — 0,65; Q — sprawność przenośnika w *t/godz.*, L — długość przenośnika (m).

Naprzykład, przenośnik Kreiss'a, o długości $L = 20$ *m*, o szerokości rynny $e = 0{,}8$ *m*, przy ramieniu korby $r = 0{,}02$ *m*, któremu odpowiada $s = 0{,}032$ *m*, przy liczbie wstrząsów $n = 300$ i grubości warstwy cukru $h = 0{,}03$ *m*, będzie posiadał sprawność, według wzoru (20):

$$S = 800 \times 0{,}8 \times 0{,}03 \times 0{,}032 \times 300 = 184 \; kg/_{1'}.$$

A więc:

$$Q = \frac{S \times 60}{1000} = \text{ok. } 11 \; t/godz.$$

Ciężar takiego pustego przenośnika przy $L = 20$ *m*, grubości ścianek 3 *mm* i wysokości boków — 15 *cm*, wynosi: $G_s =$ ok. 0,5 *t*.

Wtedy

$$N = \frac{300^3 \times 0{,}02^2 \times 0{,}5}{4000} + \frac{0{,}65 \times 11 \times 20}{270} = 1{,}35 + 0{,}53 = \text{ok. } 1{,}9 \; K. M.$$

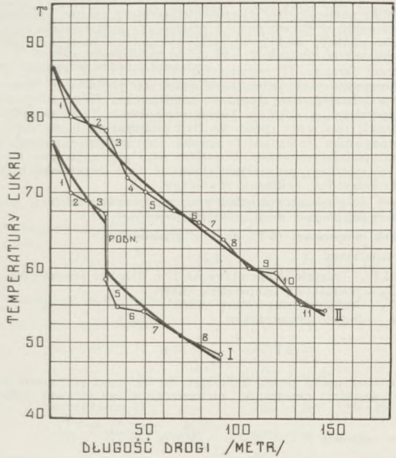
Z ogólnej ilości energji ok. 70% zużywa się na wstrząsanie (pustego) przenośnika.

Obliczona ilość energji jest przeciętną, przy grubości warstwy cukru $h = 3$ cm. Ponieważ w pewnych okresach grubość warstwy może znacznie wzrastać, np. dwukrotnie — trzykrotnie, więc rozchód energji na wale może wzrastać do 2,5 — 3,0 $K. M.$, a może i więcej.

Motor elektryczny, prowadzący przenośnik, winien wtedy posiadać moc ok. 3 — 4 *K.M.*

2) Sprawność suszenia i chłodzenia cukru.

Ponieważ w większości cukrowni naszych przenośniki Kreiss'a (główna ich część) służą obecnie nie tyle do mechanicznego przenoszenia cukru, ile do suszenia i chłodzenia, więc w badaniach naszych zwróciliśmy główną uwagę na oznaczenie ich sprawności pod tym ostatnim względem.



Rys. 45. Zależność spadku temperatury cukru na przenośnikach Kreiss'a od długości drogi.

Interesował nas tu przedewszystkiem *spadek temperatury* na poszczególnych długościach przenośników.

Pobieraliśmy też próbki cukru w różnych punktach długości przenośników i oznaczaliśmy w cukrze wilgoć; jednakże oznaczenia te, wykonane w laboratorjach fabrycznych, z różnych względów nie są dostatecznie ścisłe, ażeby można było na nich opierać ostateczne wnioski.

Pomiary temperatur, natomiast, prowadzą do określonych wniosków, a nawet pozwalają, jak to zobaczymy dalej, na wyprowadzenie wzorów do obliczenia sprawności chłodzenia dla przenośników.

Na wykresie (Rys. 45) mamy podane dla cukrowni I i II krzywe, ilustrujące spadek temperatury cukru w miarę przechodzenia przez przenośniki, w zależności od długości drogi (w metrach), którą przeszedł na nich cukier.

W celu osiągnięcia danych dla tych wykresów w każdej cukrowni wielokrotnie wymierzone były temperatury cukru na początku i w końcu każdego przenośnika.

Jednocześnie oznaczano temperaturę powietrza i stopień jego wilgotności w pobliżu miejsca, gdzie mierzono temperaturę cukru. Przeciętne z temperatur cukru w danem miejscu przenośnika zaznaczone są na wykresach, jako punkty, według których wyciągnięto następnie ciągłą krzywą.

Z wykresu (krzywa II) widzimy, że krzywa ta jest wklęsłą, t. j. że spadek temperatury na jednostce długości jest początkowo większy, a później, na dalszej drodze, stopniowo zmniejsza się. Krzywa I po dojściu do temperatury ok. 67,5° (w końcu przenośnika Nr 3, na 30-tym metrze długości) raptownie spada po linji pionowej aż do ok. 60° (na początku przenośnika Nr 5), jest to spadek temperatury w podnośniku kubełkowym, podającym cukier z parteru na I piętro. Krzywe I i II posiadają, jak widzimy, prawidłowy charakter, a w odpowiednich częściach są do siebie dość dokładnie równoległe.

Z danych doświadczenia staraliśmy się wyprowadzić *zależność spadku temperatury od długości drogi*, jak następuje:

a) **Spadek temperatury** $(\Delta T)_1$ **na 1** m **przenośnika:**

Jeżeli oznaczymy:

przez $(\Delta T)_1$ — spadek temperatury na 1 m długości przenośnika,
,, T_p — początkową temperaturę cukru,
,, T_k — końcową temperaturę cukru,
,, L — długość przenośników,

to mamy
$$(\Delta T)_1 = \frac{T_p - T_k}{L} \ (^0/m) \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (24)$$

Na *pierwszej* części drogi, zaliczając do tej części przenośnik pod wirówkami i sąsiednie przenośniki, umieszczone w sali wirowni, będziemy mieli:

	L	T_p	T_k
w cukrowni I	29,5 m. . .	77° . .	67°

$$(\Delta T)_1 = \frac{77 - 67}{29{,}5} = 0{,}34 \ ^0/m,$$

w cukrowni II	40 m . .	87° . .	72°

$$(\Delta T)_1 = \frac{87 - 72}{40} = 0{,}375 \ ^0/m.$$

Na *drugiej* części drogi, do której zaliczamy dalsze przenośniki, aż do ostatniego włącznie (przenośniki te zgrupowane są w oddzielnych salach), mamy:

	L — T_p — T_k
w cukrowni I	60 m . . 60° . . . 48°

$$(\Delta T)_1 = \frac{60^0 - 48^0}{60} = 0{,}20^0/m,$$

w cukrowni II	100 m . . 72° . . . 54°

$$(\Delta T)_1 = \frac{72 - 54}{100} = 0{,}18\,^0/m.$$

Z danych tych widzimy, że spadek temperatury na metr długości przenośnika w obydwu cukrowniach różni się znacznie dla pierwszej i drugiej części drogi: dla pierwszej części drogi jest znacznie (prawie dwukrotnie) większy. Natomiast na tej samej części drogi (pierwszej czy drugiej) jest w obydwu cukrowniach prawie jednakowy.

b) **Spadek temperatury $(\Delta T)_2$ na 1 m długości przenośnika i 1° różnicy temperatur cukru i powietrza.**

Szybkość chłodzenia cukru zależy w wysokim stopniu od różnicy temperatur cukru i powietrza, do której jest zapewne proporcjonalna.

Prawidłowiej więc będzie obliczyć spadek temperatury na 1 m i na 1° tej różnicy temperatur.

Jeżeli oznaczymy:

przez $T_s = \frac{T_p + T_k}{2}$ — przeciętną temperaturę cukru,

„ t_s — przeciętną temperaturę powietrza,

„ $(\Delta T)_2$ — spadek temperatury na 1 m długości przenośnika i 1° różnicy temperatury cukru i powietrza,

to mamy:

$$(\Delta T)_2 = \frac{(\Delta T)_1}{T_s - t_s} = \frac{T_p - T_k}{L\,(T_s - t_s)} \;(^0/m,\, 1^0) \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Rachunek według tego wzoru da nam co następuje:

dla *pierwszej* części drogi:	T_s — t_s — $(T_s - t_s)$
w cukrowni I.	72° . . 28° . . . . 44°

$$(\Delta T)_2 = \frac{0{,}34}{44} = 0{,}0077\ ^0/m,\ 1^0$$

w cukrowni II	79° . . 30° . . . . 49°

$$(\Delta T)_2 = \frac{0{,}375}{49} = 0{,}0076\ ^0/m,\ 1^0.$$

dla *drugiej* części drogi:	T_s — t_s — $(T_s - t_s)$
w cukrowni I	54° . . 18° . . . . 36°

$$(\Delta T)_2 = \frac{0{,}20}{36} = 0{,}0055\ ^0/m,\ 1^0$$

w cukrowni II	63° . . 28° . . . . 35°

$$(\Delta T)_2 = \frac{0{,}18}{35} = 0{,}0051\ ^0/m,\ 1^0.$$

c) **Spadek temperatury $(\Delta T)_3$ na 1 m^2 powierzchni cukru i 1° różnicy temperatur cukru i powietrza.**

Spadek temperatury winien być właściwie rachowany nie na 1 *m* długości rynny (warstwy cukru), lecz na 1 m^2 powierzchni warstwy cukru, gdyż szerokości rynien w tych dwóch cukrowniach są różne: $e = 0{,}7$ *m* w I i 0,5 *m* w II.

Ażeby otrzymać odpowiednią wielkość spadku temperatury, należy uprzednio obliczony (w punkcie *b*) spadek temperatury $(\Delta T)_2$ na 1 *m* i 1° różnicy temperatur — podzielić jeszcze przez e = szerokość rynny:

$$(\Delta T)_3 = \frac{(\Delta T)_2}{e} = \frac{T_p - T_k}{L \times e \times (T_s - t_s)} \; (^0/m^2, 1^0) \quad . \; . \; . \quad (26)$$

Wtedy otrzymamy:

na *pierwszej* części drogi:

$$\text{w cukrowni I: } (\Delta T)_3 = \frac{0{,}0077}{0{,}7} = 0{,}011 \; ^0/m^2, 1^0$$

$$\text{,, II: } (\Delta T)_3 = \frac{0{,}0076}{0{,}5} = 0{,}015 \; ^0/m^2, 1^0$$

na *drugiej* części drogi:

$$\text{w cukrowni I: } (\Delta T)_3 = \frac{0{,}0055}{0{,}7} = 0{,}008 \; ^0/m^2, 1^0$$

$$\text{,, II: } (\Delta T)_3 = \frac{0{,}0051}{0{,}5} = 0{,}010 \; ^0/m^2, 1^0.$$

d) **Spółczynnik straty ciepła przez warstwę cukru.**

Spadek temperatur $(\Delta T)_3$, obliczony (w poprzednim punkcie *c*) na 1 m^2 powierzchni i na 1° różnicy temperatur, pozwoli nam wreszcie obliczyć spółczynniki K_1 i K_2 straty ciepła przez warstwę cukru na przenośniku.

Jeżeli oznaczymy przez S—sprawność przenośnika ($kg/_1{}'$), przez c—ciepło właściwe cukru, to

$$K = 60\,S \times c \times (\Delta T)_3 = \frac{60\,S \times c \times (T_p - T_k)}{L \times e \times (T_s - t_s)} . Cal/m^2, 1^0, 1 godz. \quad (27)$$

Według tego wzoru znajdujemy:

na *pierwszej* części drogi:

w cukrowni I: $K_1 = 0{,}011 \times 1800 = 19{,}8$ *Cal/m²*, 1°, 1 *godz.*
w cukrowni II: $K_1 = 0{,}015 \times 1800 = 27{,}0$,,

Przeciętnie: K_1 = około 23 *Cal/m²*, 1°, 1 *godz.*

na *drugiej* części drogi:

w cukrowni I: $K_2 = 0{,}008 \times 1800 = 14{,}4$ *Cal/m²*, 1°, *godz.*
w cukrowni II: $K_2 = 0{,}010 \times 1800 = 18{,}0$,,

Przeciętnie: K_2 = około 16 *Cal/m²*, 1°, *godz.*

Oczywiście, moglibyśmy w rachunkach naszych przejść odrazu do obliczenia spółczynników straty ciepła, uważaliśmy jednak za wskazane przedstawić rachunki w tej postaci, jak się one nam samym stopniowo kształtowały.

Między spółczynnikami K_1 i K_2 dla pierwszej i drugiej części drogi (długości przenośników) mamy wyraźną różnicę na korzyść pierwszej. Tak też chyba być powinno, gdyż na pierwszej części drogi do chłodzenia cukru przez zetknięcie z zimniejszem powietrzem dołącza się jeszcze stygnięcie cukru przez *samoodparowanie* znacznej części wilgoci (według prób naszych 50 — 75% pierwotnej wilgotności), szybko zachodzące wobec wysokiej temperatury cukru.

Zwracamy też uwagę, że znalezione przez nas spółczynniki straty ciepła odpowiadają grubości warstwy cukru 4—5 *cm*; przy prawidłowej grubości warstwy 2,5 — 3,0 *cm* spółczynniki te znaczniеby wzrosły.

e) **Spółczynnik przenoszenia ciepła od warstwy cukru do powietrza.**

Znalezione spółczynniki straty ciepła, np. K_1, sumują się, jak już wspomnieliśmy, z dwóch wielkości: rzeczywistego spółczynnika przenoszenia ciepła k od warstwy cukru do powietrza (chłodzenie cukru przez powietrze) i z pewnej wielkości a_1, zależnej od ochłodzenia cukru przez samoodparowanie części wilgoci:

$$K_1 = k + a_1\,, \quad \text{skąd} \quad k = K_1 - a_1\,. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

Ażeby znaleźć wielkość spółczynnika przenoszenia k, należy obliczyć wielkość a_1.

Możemy to zrobić w przybliżeniu jak następuje. Ogólny spadek temperatury cukru na pierwszej części przenośników, której dotyczy spółczynnik K_1, wynosił (przeciętna dla cukrowni I i II) — 12,5°.

Przypuszczając, że z ogólnej ilości wilgoci (= 0,5%) na pierwszej części przenośników wyschło 50 — 60%, i pamiętając, że odparowaniu całej ilości wilgoci odpowiada spadek temperatury o 11° (porównaj obliczenia w części „Wiadomości teoretyczne"), znajdziemy, że samoochłodzenie cukru przez odparowanie wilgoci wynosi dla pierwszej części przenośników około $11 \times 0{,}55 =$ około 6°. Odpowiada to około $\frac{6 \times 100}{12{,}5} = 48\%$ ogólnego spadku temperatury cukru, równego 12,5°. Taka sama część spółczynnika straty ciepła $K_1 = 23$ przypada na wielkość a_1:

$$a_1 = 0{,}48 \times 23 = \text{około } 11,$$

stąd:

$$k = K_1 - a_1 = 23 - 11 = 12\ Cal/m^2,\ 1^0,\ godz. \quad . \quad . \quad (29)$$

W podobny sposób znajdziemy, że dla drugiej części przenośników, dla której spółczynnik straty ciepła wynosił $K_2 = 16$, rzeczywisty spółczynnik przenoszenia ciepła

$$k = 10\ Cal/m^2,\ 1^0,\ godz$$

Jako przeciętną dla całej długości przenośników (I i II części) możemy przyjąć:

$$k = 11\ Cal/m^2,\ 1^0,\ godz. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Ten spółczynnik obliczony został w przypuszczeniu, że oddawanie przez cukier ciepła powietrzu zachodzi tylko na górnej powierzchni warstwy cukru; w rzeczywistości cukier oddaje ciepło powietrzu także przez dolną warstwę t. j. przez żelazne dno rynny, jednakże spółczynnik przenoszenia ciepła przez tę powierzchnię jest niewątpliwie mniejszy.

Jeżeli przypuścimy, że z ogólnej ilości ciepła oddawanego, przez obie powierzchnie: około 60% oddawane jest przez swobodną górną powierzchnię, a 40% — przez dno rynny, to znajdziemy ostatecznie, jako przybliżony *spółczynnik przenoszenia ciepła od swobodnej powierzchni cukru do powietrza* na przenośnikach Kreiss'a:

$$k = \text{około } 6{,}5 \; Cal/m^2, 1^0, godz \quad \ldots\ldots\ldots \quad (31)$$

Obliczenie długości przenośników, potrzebnej do chłodzenia cukru.

Posiadając wartości liczbowe dla spółczynników straty ciepła K_1 i K_2, możemy się pokusić o teoretyczne obliczenie potrzebnej długości przenośników Kreiss'a. Przypuśćmy, że projektujemy przenośniki Kreiss'a do przenoszenia, suszenia i chłodzenia dla cukrowni o przerobie $P = 15000\,q$ buraków na dobę. Ustawiamy przenośniki o szerokości rynny $e = 1000\,mm$ ($1\,m$), $n = 350$ i $s = 0{,}032\,m$ ($3{,}2\,cm$). Przenośnik taki przy grubości warstwy cukru $h = 0{,}025\,m$ ($2{,}5\,cm$) posiadać będzie dostateczną sprawność na nasz przerób, wyniesie ona bowiem

$$S = 800 \times 1 \times 0{,}025 \times 0{,}032 \times 350 = 224\; kg/_{1'},$$

a fabryka produkować będzie około $2250\,q$ cukru na dobę, co daje $225 kg/_{1'}$, w przypuszczeniu, że przenośniki będą musiały przenosić całą ilość cukru w przeciągu 16 godzin.

Przypuśćmy, licząc się z planem wirowni, że cukier w danej wirowni będzie musiał przejść, przed wejściem do podnośnika, L_1 = około $25\,m$.

Temperaturę cukru przy wyjściu z wirówek przyjmujemy $T_1 = 75^0$, przeciętną temperaturę powietrza w wirowni $t_1 = 30^0$.

Powierzchnia przenośników w wirowni równa się:

$$F_1 = e \times L_1 = 25\,m^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (32)$$

Temperaturę cukru T_2 po przejściu przez przenośniki w wirowni znajdziemy z podstawowego równania:

$$Q_1 = K_1 \,.\, F_1 \,.\, \left(\frac{T_1 + T_{\cdot}}{2} - t_1\right) Cal/godz. \quad \ldots\ldots \quad (33)$$

Q_1 oznacza ilość ciepła, którą cukier odda powietrzu (ściślej, straci przez samoodparowanie wilgoci i odda powietrzu); K_1 — spółczynnik straty ciepła, wobec cienkiej ($2{,}5\,cm$) warstwy cukru, przyjmiemy $K_1 = 30\,Cal/m^2, 1^0, godz$; $\frac{T_1 + T_2}{2}$ oznacza przeciętną temperaturę cukru.

Z równania tego, pamiętając iż z drugiej strony:

$$Q_1 = 60\,S\,(T_1 - T_2) \times c \quad \ldots\ldots\ldots \quad (34)$$

gdzie $60\,S$ oznacza ilość cukru, przyjętego przez przenośnik przez godzinę i wynosi $225 \times 60 = 13\,500$ $kg/godz$, znajdziemy, iż

$$T_2 = 66^0.$$

W podnośniku, na który trafia cukier po wyjściu z wirowni, temperatura cukru spadnie, przypuśćmy, o 8^0, tak iż cukier wejdzie na główne przenośniki z temperaturą: $T_3 = 58^0$.

Przypuśćmy, iż na przenośnikach tych chcemy ochłodzić cukier do $T_4 = 35^0$, a przeciętna temperatura powietrza t_2 (przy dobrej wentylacji) wynosi 18^0.

Mamy teraz:

$$a)\ Q_2 = 60\,S\,(T_3 - T_4) \times c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

$$i\ b)\ Q_2 = K_2 \times F_2 \times \left(\frac{T_3 + T_4}{2} - t_2\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

K_2 przyjmujemy $= 20$ *Cal/m²*, 1^0, *godz.*

Rozwiązując te równania, znajdziemy, że

$$F_2 = 140\ m^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

co przy szerokości rynny $e = 1\ m$ daje długość przenośników w ich drugiej części

$$L_2 = \text{około}\ 140\ m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

Z przykładu tego widać, że przenośniki, ustawione w salach bez uporządkowanego ruchu powietrza, nawet pracując w sprzyjających warunkach (mała grubość warstwy cukru, duże e, wentylacja sali) wymagają znacznej długości drogi, o ile cukier ma być znośnie ochłodzony (w naszym przykładzie do 35^0).

Rozwiązanie ostatniego zadania w ogólnej postaci daje wzór:

$$L_2 = \frac{F_2}{e} = \frac{60\,S \times c \times (T_3 - T_4)}{K \times e \times \left(\frac{T_3 + T_4}{2} - t_2\right)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

Ponieważ: $S = 800 . e . h . s . n$, więc

$$L_2 = \frac{60 \times 800 \times h \times s \times n \times (T_3 - T_4) \times 0{,}25}{K_2 \left(\frac{T_3 + T_4}{2} - t_2\right)} =$$

$$= \frac{12000 \times h \times s \times n \times (T_3 - T_4)}{K_2 \times \left(\frac{T_3 + T_4}{2} - t_2\right)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

Póki więc iloczyn: $h . s . n$ pozostaje bez zmiany, potrzebna długość przenośników, jako niezależna od e, pozostaje również bez zmiany. Wynika z tego praktycznie, że niema większej różnicy w długości L przenośników, potrzebnych do większego i mniejszego przerobu.

Gdybyśmy np. projektowali urządzenie na przerób 7 500 q buraków (dwa razy mniejszy, niż w cytowanym poprzednio przykładzie) i ustawili do tego celu przenośnik o dwa razy mniejszej sprawności czyli 112 *kg/godz*, to przy zachowaniu poprzednich wielkości: $s = 0{,}032\ m$ i $n = 350$ oraz grubości warstwy $h = 0{,}025\ m$, musielibyśmy mu nadać szerokość $e = 0{,}5\ m$ (zamiast $1{,}0\ m$), a potrzebna długość L_2 przenośników wyniosłaby, tak samo jak na duży przerób, około 140 m. Powierzchnia natomiast $F_2 = e . L_2$ byłaby dwa razy mniejsza, wynosząc: $0{,}5 \times 140 = 70 m^2$ zamiast znalezionych poprzednio 140 m^2.

STRESZCZENIE.

We *wstępie* podane są *wiadomości teoretyczne*, dotyczące suszenia i chłodzenia cukru. Cukier jest substancją hygroskopijną, która przyciąga wilgoć z powietrza, nasyconego parą wodną i odwrotnie traci wilgoć, jeżeli się styka z powietrzem suchem. Jeżeli p_1 oznacza prężność pary roztworu cukru, znajdującego się na powierzchni kryształu, a p_2 prężność cząstkową pary w powietrzu, otaczającem kryształ, to: przy $p_1 > p_2$, kryształ wysycha, przy $p_1 < p_2$ kryształ wilgotnieje; przytem $p_1 < p_w$, gdzie p_w oznacza prężność nasyconej pary wodnej w danej temperaturze. Tablica I podaje (wg. Schüle'go) prężności nasyconej pary wodnej p_w (w *mm Hg* i w *kg/cm*²) oraz zawartość wody w powietrzu, nasyconem parą wodną, p (gr/m^3) — w różnych temperaturach. Jeżeli w oznacza stopień wilgotności powietrza, to:

$$p_2 = p_w \times \frac{w}{100}.$$

Przy jednakowych pozostałych warunkach *szybkość suszenia* zależy głównie od różnicy prężności p_1 i p_2, przyczem można przyjąć, że szybkość suszenia:

$$v' = k' \ (p_1 - p_2)$$

Wszystkie czynniki, które powodują zwiększenie p_1 lub zmniejszenie p_2, zwiększają szybkość suszenia.

Głównemi z tych czynników będą: a) temperatura, ze wzrostem której szybkość suszenia szybko wzrasta, b) ciśnienie powietrza, ze zmniejszeniem którego szybkość suszenia wzrasta, c) stopień wilgotności powietrza, d) szybkość wymiany powietrza, e) mieszanie masy użytego powietrza, f) rozdrobnienie i wymieszanie suszonego materjału, g) zastosowanie przeciwprądu między materjałem i powietrzem.

Szybkość chłodzenia cukru da się wyrazić wzorem:

$$v'' = k'' \ (T - t) \times \sigma \ Cal/godz, \ kg,$$

w którym: v'' oznacza szybkość chłodzenia, wyrażoną w *Cal* na 1 godz. i na 1 *kg* cukru, T — temperaturę cukru, t — temperaturę powietrza, k'' — spółczynnik przenoszenia ciepła w Cal/m^2, 1°, 1 godz., σ — powierzchnię cukru (m^2), przypadającą na 1 *kg*.

W rozdziale 3. wyprowadzony jest *bilans cieplny suszenia i chłodzenia cukru*. W Tablicy II podane są temperatury i wilgotność cukru, opuszczającego wirówki, według własnych pomiarów autorów; średnio można przyjąć $t = 75^0$ i $n = 0{,}5$. Ilość ciepła, potrzebna do wysuszenia 100 *kg* cukru, wynosi: $q_1 = n\ (608 + 0{,}311\ t - t_0)\ Cal$, i średnio:

$$q_1 = 280 \ Cal.$$

Gdyby suszenie zaszło wyłącznie przez samoodparowanie, to temperatura cukru obniżyłaby się o

$$m = \frac{q_1}{100 \times c} = \text{ok. } 11^0.$$

W Tablicy III zestawione są, według pomiarów autorów, temperatury cukru workowanego w różnych cukrowniach. Ażeby ochłodzić 100 *kg* cukru od temperatury początkowej T_p (65°) do końcowej T_k (25°) trzeba odjąć ciepła:

$$q_2 = (T_p - T_k) \times c \times 100\,Cal = \text{ok. } 1000\,Cal.$$

W rozdziale 4. obliczone są *ilości powietrza, potrzebnego do suszenia i chłodzenia cukru*. Przybliżony wzór do obliczenia ilości powietrza, potrzebnej do suszenia 100 *kg* cukru, ma postać:

$$V_1 = \frac{100\,000 \times n}{\gamma_k \times w_k - \gamma_p \times w_p} \ (m^3),$$

gdzie n oznacza ilość *kg* wody, którą trzeba usunąć ze 100 *kg* cukru, γ_k i γ_p — zawartość wilgoci gr/m^3 w powietrzu, nasyconem parą wodną w końcowej t_k i początkowej t_p temperaturze, a w_k i w_p — stopnie wilgotności powietrza.

Tablica IV podaje obliczone według tego wzoru ilości powietrza do suszenia 100 *kg* cukru dla $t_p = 20^0$, $w_p = 60\%$, $n = 0{,}5$, ale dla zmiennych końcowych temperatur powietrza i jego stopnia wilgotności.

Ilość powietrza, potrzebna do ochłodzenia 100 *kg* cukru, da się obliczyć ze wzoru:

$$V_2 = \frac{(T_p - T_k) \times c \times 100}{(t_k - t_p) \times c_p \times \gamma},$$

w którym: T_p i T_k oznaczają początkową i końcową temperaturę cukru, t_p i t_k — początkową i końcową temperaturę powietrza, c i c_p — ciepło właściwe cukru i powietrza, γ — ciężar $1m^3$ powietrza.

Dla $(T_p - T_k) = 40^0$ lub 30^0 mamy wzory:

$$V_2 = \text{ok. } \frac{4000}{\Delta t}\, m^3 \text{ lub } V_2' = \text{ok. } \frac{3000}{\Delta t}\, m^3,$$

w których $\Delta t = t_k - t_p$.

W Tablicy V mamy obliczone ilości powietrza V_2 i V_2' dla różnych Δt : od 5^0 do 30^0. Przy chłodzeniu w przeciwprądzie możemy osiągnąć znacznie większą różnicę temperatur powietrza Δt (Rys. 44), i przez to obejść się mniejszą ilością powietrza.

Porównanie danych Tablic V i IV prowadzi do wniosku, że ilość powietrza, potrzebna do chłodzenia, jest znacznie większa, aniżeli potrzebna do suszenia. Sale, w których zachodzi suszenie i chłodzenie cukru, np. na trzęsłach Kreiss'a, wymagają sztucznej wentylacji, do obliczenia której można przyjąć np. 30 m^3 powietrza na 1 min. na 1000 q buraków na dobę.

W Części I pracy podane są, przedewszystkiem, *dane statystyczne* (z 1927/28 r.) *o urządzeniach do suszenia, chłodzenia i odsiewania cukru białego* w cukrowniach polskich; ok. 75% cukrowni stosuje tylko przenośniki Kreiss'a.

W kilku cukrowniach autorzy dokładnie zbadali przenośniki Kreiss'a, pracujące jako urządzenia do suszenia i chłodzenia cukru. Wyprowadzony jest następujący *wzór do obliczania sprawności przenośników:*

$$S = 800.\ e.\ h.\ s.\ n\ \ kg/min,$$

w którym: e oznacza szerokość rynny w m; h — grubość warstwy cukru (m), s — „skok" przy posuwie cukru (m), n — liczbę wstrząsów (obrotów korbowodu) na minutę; przyczem:

$$s = \frac{p}{n},$$

gdzie: p jest szybkością „posuwu" cukru na przenośniku na minutę; według pomiarów autorów: p = ok. 7 — 9 *m*/1'. Grubość warstwy cukru h nie powinna przewyższać 3 — 4 *cm*. Przenośniki, ustawione pod kątem, dają znacznie zmniejszoną szybkość posuwu p, dla kąta $\alpha = 4^0\ 15'$, p = 3,4 *m*/1'.

Podany jest dokładny *wzór do obliczenia zużycia energji mechanicznej przez przenośniki* (wzór 23).

Przez liczne pomiary zostały dla kilku cukrowni znalezione *krzywe chłodzenia cukru na przenośnikach*, t. j. krzywe temperatur w różnych punktach drogi (Rys. 45). Z danych tych doświadczeń, po wyprowadzeniu odpowiednich wzorów, obliczono wielkość *spółczynników straty ciepła K na przenośnikach* Kreiss'a, czyli ilość kaloryj na m^2 powierzchni rynny, na 1^0 różnicy temperatur cukru i powietrza i na 1 godz.

Znaleziono: na pierwszej połowie drogi K_1 = ok. 23 *Cal*/m^2, 1^0, 1 *godz.*, a na drugiej połowie drogi K_2 = ok. 16 *Cal*/m^2, 1^0, 1 *godz.*

Z tych znów danych, po przyjęciu uzupełniających założeń, znaleziono, że *spółczynnik przenoszenia ciepła od swobodnej powierzchni cukru do powietrza* k = ok. 6,5 *Cal*/m^2, 1^0, 1 *godz.*

Wyprowadzone są wreszcie *wzory* (39 i 40) *do obliczenia długości przenośników*, potrzebnej do chłodzenia cukru.

Professeur K. SMOLEŃSKI et Ingénieur M. WERKENTHIN.

Le séchage, le refroidissement et le tamisage du sucre blanc.

Résumé.

L'article contient dans son introduction les connaissances théoriques du séchage et du refroidissement du sucre. Le sucre est une matière hygroscopique, qui attire l'humidité de l'air saturé jusqu'à un certain degré de la vapeur de l'eau, et au contraire, le sucre perd son humidité si il est entouré d'air sec. Si on désigne par p_1 *la tension de la vapeur de la solution sucrée, qui se trouve à la surface du cristal, et par* p_2 *la pression partiale de la vapeur dans l'air qui entoure le cristal, on obtient le rapport suivant: si* $p_1 > p_2$ *— le sucre devient sec, si* $p_1 < p_2$ *— le sucre devient humide;* p_1 *est toujours inférieure à* p_w, *cette dernière signifie la pression de la vapeur saturée à la température donnée. La Table I donne (selon Schüle) la pression de la vapeur saturée de l'eau* p_w *(en mm Hg et en kg/cm*^{2}*) et la teneur en eau de l'air, saturé de vapeur* γ *(en gr/m*^{3}*) à différentes températures. Si* w *est le degré de l'humidité de l'air alors*

$$p_2 = p_w \times \frac{W}{100}.$$

Si les autres conditions restent les mêmes, la vitesse du séchage dépend principalement de la différence des tensions p_1 *et* p_2*; on peut admettre que la vitesse du séchage est*

$$v' = k'(p_1 - p_2)$$

Tous les facteurs qui causent l'augmentation de p_1 *ou la diminution de* p_2, *augmentent la vitesse du séchage. Les principaux facteurs sont: a) la température: la vitesse du séchage augmente rapidement à mesure que la tempéra-*

ture s'élève; b) la pression de l'air: la vitesse du séchage augmente à mesure que la pression s'abaisse; c) le degré de l'humidité de l'air; d) la vitesse du changement de l'air; e) le mélange de l'air employé; f) le degré de l'émiettement et le mélange de la matière séchée; g) l'application du contre-courant entre la matière séchée et l'air séchant.

La vitesse du refroidissement du sucre peut être exprimée par la formule:

$$v'' = k'' \ (T - t) \times \sigma \ \text{Cal/heure, kg.}$$

dans laquelle: v est la vitesse du refroidissement en Calories par heure et par kg de sucre, T — la température du sucre, t — la température de l'air, k''—le coefficient de la transmission de la chaleur en Cal par m², 1°, heure, σ — la surface du sucre en m² pour 1 kg de sucre.

Le 3-me chapitre présente le bilan thermique du séchage et du refroidissement du sucre. La Table II donne la température (t) et la teneur en eau (n%) du sucre abandonnant les turbines selon les expériences, effectuées par les auteurs-mêmes; en moyenne $t = 75°$, $n = 0.5\%$. La quantité de chaleur nécessaire à sécher 100 kg de sucre est: $q_1 = n\ (608 + 0{,}311\, t - t_0)$ Cal; en moyenne

$$q_1 = 280 \ \text{Cal.}$$

Si le séchage du sucre s'effectuerait exclusivement par „autoévaporation", c'est à dire par la chaleur contenue dans le sucre-même, la température du sucre s'abaisserait de

$$m = \frac{q_1}{100 \times c} = \text{près de } 11°.$$

Dans la Table III sont recueillies les températures du sucre au moment de l'ensachage pour nombre de sucreries selon les mesures des auteurs. Afin de refroidir 100 kg de sucre de la température initiale T_p (65°) à la température finale T_k (25°) il faut lui enlever la quantité suivante de chaleur:

$$q_2 = (T_p - T_k) \times c \times 100 \ \text{Cal} = \text{près de } 1000 \ \text{Cal.}$$

Le 4-me chapitre donne le calcul de la quantité d'air nécessaire à sécher et à refroidir le sucre. La formule approximative servant à calculer la quantité d'air nécessaire pour sécher 100 kg de sucre est:

$$V_1 = \frac{100000 \times n}{\gamma_k \times w_k - \gamma_p \times w_p} \ (m^3)$$

Dans cette formule: n est la quantité d'eau en kg qu'il faut enlever à 100 kg de sucre, γ_k et γ_p — l'humidité absolue (en gr/m³) de l'air saturé par la vapeur de l'eau à la température finale t_k et à la température initiale t_p et w_k et w_p les degrés de l'humidité relative de l'air. La Table IV donne les quantités d'air, calculées selon la formule précédente et nécessaires à sécher 100 kg de sucre, pour $t_p = 20°$, $w_p = 60\%$, $n = 0.5$, mais pour différentes températures finales de l'air et pour différents degrés de son humidité finale.

La quantité de l'air, nécessaire à refroidir 100 kg de sucre, peut être calculée selon la formule:

$$V_2 = \frac{(T_p - T_k) \times c \times 100}{(t_k - t_p) \times c_p \times \gamma};$$

dans cette formule: T_p et T_k signifient les températures initiale et finale du sucre, t_p et t_k — les températures initiale et finale de l'air, c et c_p — les chaleurs spécifiques du sucre et de l'air, γ — le poids d'un mètre cube d'air. Pour la différence des températures $T_p - T_k = 40°$ et 30°, on se servira des formules:

$$V_2 = \text{environ}\ \frac{4000}{\Delta t}\ m^3 \quad \text{et}\ V'_2 = \text{environ}\ \frac{3000}{\Delta t}\ m^3$$

dans lesquelles $\Delta t = t_k = t_p$.

Dans la Table V on a calculé les quantités d'air V_2 *et* V'_2 *pour différentes* Δt*: de 5° à 30°. Si le refroidissement du sucre s'effectue dans un contre-courant, on peut atteindre une plus grande différence des températures de l'air* Δt *(Fig. 44) et par conséquence on peut réduire la quantité d'air, employé à sécher le sucre.*

En comparant les chiffres contenus dans les Tables V et IV, on arrive à la conclusion, que la quantité d'air nécessaire pour le refroidissement est bien plus grande que la quantité d'air nécessaire pour le séchage. Les salles, dans lesquelles s'effectue le séchage et le refroidissement du sucre par exemple sur des transporteurs Kreiss, exigent une ventilation artificielle; pour calculer cette ventilation on peut admettre 30 m^3 *d'air par minute et par 100 tonnes de betteraves travaillées en 24 heures.*

La I-re partie de la présente étude contient en premier lieu des données statistiques (de l'année 1927/28) sur les installations servant au séchage, au refroidissement et au tamisage du sucre blanc dans les sucreries polonaises; près de 75% des sucreries appliquent uniquement des transporteurs Kreiss.

Dans plusieurs sucreries les auteurs étudièrent de plus près les transporteurs Kreiss servant au séchage et au refroidissement du sucre. Les auteurs donnent la formule suivante pour le calcul du rendement des transporteurs:

$$S = 800.\ e.\ h.\ s.\ n\ kg\ \text{par minute;}$$

dans cette formule: e est la largeur du transporteur en m, h — l'épaisseur de la couche de sucre en m, s — la longueur de chaque poussée du sucre en m, n — le nombre des secousses du transporteur (nombre des tours de la bielle) par minute; s est calculé à partir de $s = \frac{p}{n}$*, où p est la vitesse avec laquelle le sucre avance sur le transporteur; selon les mesures des auteurs: p = 7 — 9 m par minute. L'épaisseur de la couche de sucre ne doit pas dépasser les 3 — 4 cm.*

En cas que les transporteurs sont disposés de manière à travailler sous un angle vertical, la vitesse de l'avancement du sucre p est plus petite, par exemple pour un angle $\alpha = 4^0\ 15'$, $p = 3{,}4$ *m par minute. On donne ensuite une formule précise pour le calcul de la quantité d'énergie mécanique employée par les transporteurs (formule 23).*

De nombreuses mesures, effectuées dans plusieurs sucreries, permettèrent de tracer des courbes du refroidissement du sucre sur les transporteurs, c'est à dire des courbes de la température du sucre à différents points de son passage sur les transporteurs (Fig. 45). Après avoir établi les formules correspondantes, on se servit de ces données pour calculer les coefficients de la perte de chaleur K sur les transporteurs Kreiss, c'est à dire la quantité de calories perdues sur un mètre carré de la surface du transporteur, pour une différence des températures du sucre et de l'air de 1° et par heure. On trouva: pour la première moitié du chemin K_1 = *près de 23 Cal par* m^2*, 1°, 1 heure; pour la seconde moitié du chemin* K_2 = *environ 16 Cal par* m^2*, 1°, 1 heure. En se basant sur ces résultats et en admettant des suppositions complémentaires, on calcula le coefficient de la transmission de la chaleur entre la surface libre du sucre et l'air, k = environ 6,5 Cal par* m^2*, 1°, 1 h. On établit enfin des formules (39 et 40) pour le calcul de la longueur des transporteurs, nécessaire à effectuer le refroidissement du sucre.*

XXV

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Skład melasów polskich.*)

W związku z zajęciem się naszem sprawą oczyszczania soków wydało się nam ciekawem poznanie składu melasów polskich. A trzeba zaraz dodać, że melasy polskie nie były nigdy przedmiotem szczegółowego badania. W melasie odnajdujemy wszystkie te niecukry buraka, które przeszły do soku dyfuzyjnego i nie uległy strąceniu na defekacji i saturacji; część tych niecukrów może przytem ulec pewnej zmianie chemicznej, np. z cukru przemienionego wytworzą się kwasy organiczne, głównie kwas mlekowy, z glutaminy — kwas glutaminowy i t. p. Ponadto może przybyć pewna nieznaczna ilość niecukrów, wytworzonych przez rozkład sacharozy.

Badaniu poddane zostały tymczasem masowo (z 46 cukrowni) melasy z kampanji 29/30 r., a więc z roku wybitnie suchego. W tablicach dopisujemy także dane dla melasów z r. 27/28, zastrzegając się, że są to przeciętne dla 5 zaledwie cukrowni.

W tablicy V podajemy: *Brix*, oznaczony z jednej strony metodą rozcieńczenia 26 *gr*/100 *cm*³, z drugiej zaś — suszeniem na zwitkach, *zawartość cukru* z polaryzacji bezpośredniej oraz *spółczynnik czystości*, obliczony zarówno według Brix'a z metody rozcieńczenia, jak i Brix'a — metodą suszenia.

Z danych tablicy V widzimy, że brix melasów polskich w różnych cukrowniach waha się w szerokich granicach: od 76 do 86,5. Dodajemy tu, że według instrukcji naszej próbki melasów miały być pobierane wprost z pod wirówek, bez rozcieńczenia wodą lub parą, któremu ulegają one często w skrzynkach przed wypompowaniem. Wskazane wahania Brix'a dowodzą, jak się nam zdaje, znacznych różnic w sposobach gotowania ostatnich cukrzyc.

Przeciętna dla spółczynnika czystości wynosi: 61,2 (dla pozornego) i 61,9 (dla rzeczywistego). Wahanie pozornych spółczynników czystości jest znaczne: od 54,7 do 64,6. Spółczynniki czystości poniżej 59—60 występują w melasach polskich z lat normalnych niezmiernie rzadko; wykrycie większej liczby takich melasów w 29/30 r. przypisać zapewne

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 283.

TABLICA V.

Brix, cukier i spółczynnik czystości melasów polskich.

Rodzaj oznaczenia	Kampanja 1927/28 r.			Kampanja 1929/30 r.		
	Przeciętna	Maximum	Minimum	Przeciętna	Maximum	Minimum
Brix metodą rozcieńcz.	**81,85**	83,51	80,76	**82,37**	87,02	76,70
Brix metodą suszenia	**79,13**	80,28	78,25	**81,41**	86,38	75,99
Cukier z polaryzacji bezpośredniej	**49,97**	50,45	49,05	**50,40**	53,31	46,70
Spółczynnik czystości wedł. Bx met. rozcieńcz.	**61,05**	62,53	59,75	**61,19**	64,65	54,71
Spółczynnik czystości wedł. Bx met. suszenia	**63,15**	64,42	62,28	**61,91**	64,93	56,17

należy wpływowi suszy, która panowała tego roku w Polsce. K. Smoleński w swoim czasie udowodnił, że melasy o bardzo niskiej czystości (poniżej 58—59), jakie często otrzymywano w cukrowniach rosyjskich, pochodzą z lat nadmiernie suchych.

W tabliby VI podajemy dane o zawartości *niecukru ogólnego* (według Brix'a metodą suszenia), *popiołu t. zw. węglanowego* (t. j. siarczanowego po potrąceniu 10%), *niecukru organicznego* (niecukier ogólny — popiół) i o wielkości *spółczynnika organicznego*, t. j. stosunku niecukru organicznego do popiołu.

Z danych tablicy VI zwraca uwagę znaczna rozpiętość w zawartości popiołu: od 8,24 do 12,08; wskazuje ona na różnorodność składu niecukrów buraków, przerabianych w 29/30 r. przez poszczególne cukrownie. Zawartość popiołu poniżej 10% w melasach polskich z lat normalnych napotyka się rzadko; częstsze występowanie niskiej zawartości popiołu w melasach z 29/30 r. przypisać zapewne należy suszy, która panowała w tym roku. Bardziej jeszcze charakterystycznym pod tym względem

TABLICA VI.

Zawartość popiołu i niecukru organicznego w melasach polskich.

Rodzaj oznaczenia	Kampanja 1927/28			Kampanja 1927/28		
	Przeciętna	Maximum	Minimum	Przeciętna	Maximum	Minimum
Niecukier ogólny	**29,16**	29,96	27,88	**31,00**	37,14	26,65
Popiół	**10,46**	11,28	9,76	**9,98**	12,08	8,24
Niecukier organiczny	**18,74**	19,53	17,76	**21,23**	25,06	18,38
Spółczynnik organiczny	**1,79**	1,97	1,66	**2,13**	2,49	1,88

jest stosunek: $\frac{\text{Niecukier organiczny}}{\text{popiół}}$ czyli t. zw. spółczynnik organiczny. Wynosił on w 29/30 r. — 2,13 z wahaniem od 1,88 do 2,49. W latach normalnych spółczynnik ten w melasach polskich jest niższy od 2,0 i wynosi zwykle 1,7 — 1,9. Melasy, i wogóle produkty cukrownicze, o spółczynniku organicznym powyżej 2,0 a tem bardziej powyżej 2,2, pochodzą zwykle z lat nadmiernie suchych i były np. częstem zjawiskiem w cukrowniach Zadnieprzańskich.

Spółczynnik organiczny, jak to łatwo zrozumieć, stoi w ścisłym związku z alkalicznością naturalną: wysokiej alkaliczności naturalnej odpowiada niski spółczynnik organiczny i odwrotnie.

W tablicy VII podajemy dane: o zawartości *azotu ogólnego* w % na melas i na niecukry organiczne, o zawartości *CaO* (oznaczonej mydłem) i *cukru przemienionego*, o *pH* i *zabarwieniu* melasów.

Co do zawartości azotu, to wobec braku dostatecznych danych z lat normalnych, możemy powiedzieć tylko, że dla poszczególnych cukrowni ulegał on w 29/30 r. znacznym wahaniom: od 1,51 do 2,12. Zawartość azotu powyżej 1,8% dla melasów polskich musi być uznana za wysoką, świadczącą o przerobie nienormalnych buraków, zawierających znaczną ilość azotu szkodliwego.

TABLICA VII.

Zawartość azotu i CaO, pH i zabarwienie melasów polskich.

Rodzaj oznaczenia	Kampanja 1927/28 r.			Kampanja 1929/30 r.		
	Przeciętna	Maximum	Minimum	Przeciętna	Maximum	Minimum
Azot ogólny, % na melas.	**1,72**	1,85	1,57	**1,77**	2,12	1,51
Azot ogólny, % na niecukier organ.	**9,16**	9,64	8,84	**8,45**	9,65	6,42
Soli wapniowych, % *CaO*	**0,258**	0,361	0,160	**0,644**	1,821	0,130
pH	**8,75**	9,44	8,33	**7,97**	8,99	6,23
Zabarwienie na 100 Bx	**389**	487	161	**457**	854	257
Cukier przemieniony	**0,06**	0,12	0,00	**0,23**	0,78	0,00

Zawartość soli wapniowych, która przeciętnie wynosiła w 29/30 r.— 0,644%, waha się w szerokich granicach: od 0,15 do 1,821%. Melasy o wysokiej zawartości soli wapniowych należą do cukrowni, które posiadały soki rzadkie o wysokiej zawartości *CaO* i odznaczały się niską alkalicznością naturalną.

Przeciętne *pH* melasów z 29/30 r. wynosiło 7,97, co odpowiada odczynowi nieco poniżej alkaliczności fenoloftaleinowej. Dla poszczególnych cukrowni mamy znaczne wahania *pH*: obok cukrowni o melasach silnie alkalicznych na fenoloftaleinę ($pH = 8{,}99$), mamy też dość znaczną liczbę melasów o *pH* poniżej 7,0, czyli kwaśnych zarówno na fenoloftaleinę jak na lakmus. Występowanie melasów o kwaśnym odczynie, bardzo rzadkie w cukrowniach polskich w latach normalnych, świadczy o skłonności soków i produktów z tego roku do zaniku alkaliczności, co według naszych dawnych badań było charakterystyczne dla produktów, pochodzących z lat suchych, i stoi w związku z wysokim spółczynnikiem organicznym i niską alkalicznością naturalną.

W związku z niskiem *pH* stoi dość znaczna zawartość cukru przemienionego w melasach 29/30 r., która wyniosła przeciętnie 0,23, a dla poszczególnych cukrowni waha się od 0,0 do 0,78%. Wysokie zawartości cukru przemienionego znajdujemy w melasach o najniższem *pH*,

i odwrotnie: w melasach o najwyższem *pH* — cukru przemienionego nie znajdujemy wcale lub zaledwie ślady.

Przeciętne zabarwienie melasu, wynoszące 457° St., było nieco wyższe, niż w latach normalnych. Wahania dla poszczególnych cukrowni są bardzo znaczne, od 257 do 854. Zależność zabarwienia od innych składników jest funkcją bardzo złożoną.

Wnioski z badań naszych nad składem melasów polskich przedstawiliśmy w tym skrócie bardzo skąpo, wychodząc głównie z tego założenia, że kampanja 29/30 r. była pod wielu względami nienormalną, co uwydatniło się także w składzie melasów. Badania te musimy uzupełnić w niedalekim czasie przez zbadanie melasów polskich, pochodzących z kampanji, którą będziemy mogli uznać za normalną, t. j. przeciętną dla naszych stosunków.

STRESZCZENIE.

W latach 1927/28 i 1929/30 C.L.C. wykonało szczegółowe analizy melasów, w 27/28 r. z 5 cukrowni, a w 29/30 — z 46 cukrowni. W Tablicy V podane są: Brix'y i spółczynniki czystości zarówno rzeczywiste jak pozorne; w Tablicy VI — zawartość popiołu i spółczynniki organiczne; w Tablicy VII — zawartość azotu (1,77% w 29/30 r.), *CaO* (0,644%), *pH* (7,97), zabarwienie (457° St. na 100 Bx) i cukier przemieniony (0,23%). Wahania tych składników dla poszczególnych melasów są znaczne, np. dla azotu: 1,51 do 2,12. Niektóre melasy ze względu na niskie *pH* (poniżej 7,0), wysoką zawartość soli wapniowych i cukru przemienionego należy uznać za „nienormalne".

Professeur K. SMOLEŃSKI.

Composition chimique des mélasses polonaises.

Résumé.

En 1927/28 et en 1929/30 le Laboratoire Central effectua des analyses détaillées des mélasses polonaises,: en 1927/28 — des mélasses provenant de 5 sucreries, en 1929/30 — de 46 sucreries. La Table V donne les Brix et les coefficients de pureté réelle et apparente; la Table VI — les cendres et les coefficients organiques; la Table VII — la teneur en azote (1,77% en 1929/30), en sels de chaux — CaO (0,644%), le pH (7,97), la coloration (457° Stammer pour 100 Bx) et la teneur en sucre inverti (0,23%). La composition des différentes mélasses varie considérablement: pour l'azote par exemple on a les chiffres 1,51 et 2,12. Vu la valeur très basse du pH (inférieure à pH 7,0) de certaines mélasses, leur teneur élevée en sels de chaux et en sucre inverti, — ces quelques mélasses doivent être considérées comme „anormales".

XXVI

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Wody brudne i ściekowe w cukrowniach polskich.*)

W roku 1929 otworzyliśmy w C. L. C. nowy dział „Oczyszczania wód ściekowych w cukrowniach". Dział ten prowadzony był, pod ogólnym naszym kierunkiem, początkowo przez p. inż. F. Polaka, a obecnie przez p. inż. W. Jurewicza. Już pierwsze półtora roku działalności tego działu przekonało nas o tem, jak bardzo na czasie było jego otwarcie i jak ważne będzie on mógł oddać usługi polskiemu cukrownictwu. Przy dziale tym organizujemy też stopniowo pracownię bakterjologiczną na potrzeby przemysłu cukrowniczego. Pracownia taka będzie nam pomocna przy badaniach, dotyczących nowych sposobów oczyszczania lub unieszkodliwiania wód ściekowych (sposób fermentacyjno-gnilny Nolte'go; chlorowanie wód ściekowych). Poza tem dopomoże nam do opracowania sposobów przeciwdziałania niepożądanym fermentacjom, zachodzącym w samej produkcji, np. w baterji dyfuzyjnej i w innych miejscach[1]).

Jeszcze przed założeniem działu wód ściekowych badaliśmy parokrotnie, w różnym celu, wody ściekowe poszczególnych cukrowni. Podajemy tu w tablicy I wyniki analizy szczegółowej kilku wód brudnych cukrowni W. oraz opinję naszą w sprawie tych wód.

Mamy tu przedewszystkiem analizy dwóch wód czystych, stosowanych przez cukrownię:

I. wody, rzeczywiście czystej, pochodzącej ze studni abisyńskiej; jest to zwykła woda studzienna, o niezbyt znacznej ilości osadu po odparowaniu (366 *mg*), nieco wyższej, niż zwykła, twardości ogólnej — 15,9° niemieck. i nieznacznej twardości stałej (2,3°, gips); utlenialność tej wody, znacznie przewyższająca normę utlenialności wód studziennych, wzbudza podejrzenie, że do tej wody przesącza się nieznaczna ilość wody ściekowej;

II. wody z rzeczki; co do składu części mineralnej woda ta jest b. zbliżona do poprzedniej, ale jest już nieco mętna, nawet po odcedzeniu przez bibułę; zawiera

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 315.

[1]) Porównaj: K. Smoleński i H. Teraszkiewiczówna: „Zlepki cukrowe, zawierające dekstran", Gaz. Cukr., t. **63**, 1928 r., str. 53, i K. Smoleński: „O niektórych miejscach występowania żabiego skrzeku w cukrowniach", Gaz. Cukr. t. **66**, 1930 r. str. 59, oraz Prace niniejsze XXXIV.

TABLICA I

Analizy wód z cukrowni W. (28/29 r.)

Rodzaj wody	Zabarwienie wody po odstaniu się	Mętność		Zapach	*pH*	Kwasowość względnie alkaliczn. na 1 *l* wody			Utlenialność *mg* $KMnO_4$ na 1 *l*	Zawiesiny *mg* na 1 *l*			Sucha pozostałość *mg* na 1 *l*			Ogółem zawiesiny + s. pozostałość	Azot, *mg* na 1 *l*				Kwasy lotne, jako kw. octowy, *mg* na 1 *l*
		Wody nieodcedzonej	Wody odcedzonej			bezpośrednio na fenoloftal.	po gotow. na fenoloftal.	bezpośrednio na metylooranż		Organiczn.	Nieorgan.	Ogółem	Ogółem	Organiczn.	Nieorgan.		w zawiesinie, ogólny	w wodzie odcedzonej: ogólny	NH_3	organiczn.	
I. Woda ze studni abisyńsk.	bezbarwna	1,5	przezrocz.	bez zapachu	7,6	$\frac{n}{10}$. *NaOH* 1,7 *cm*³	$\frac{n}{10}$. *HCl* 4,5 *cm*³	$\frac{n}{10}$. *HCl* 48,5 *cm*³	23,1	—	—	—	366,5	69,1	297,4	366,5	—	—	—	—	—
II. Woda z rzeczki	lekko żółtawa	16,3	1,3	słaby masłowo-octowy	7,2	3,9 „	1,9 „	51,0 „	72,0	17,8	9,2	27,0	567,0	229,0	338,0	594,0	0,06	2,4	—	2,4	229
III. Woda (brudna) idąca na skraplacz	żółta	25,8	19,6	silny masłowo-octowy	5,5	51,2 „	$\frac{n}{10}$. *NaOH* 36,8 „	95,0 „	283,1	81,0	14,0	95,0	1473,8	819,0	654,8	1568,8	11,51	16,0	9,2	6,8	1045
IV. Woda spławiakowa, przed odstojnikami	żółtawa	56,5	2,6	„	5,8	16,3 „	6,1 „	132,7 „	821,6	352,0	1735,0	2087,0	1882,8	1017,2	865,6	3969,8	18,70	18,9	11,2	7,7	1218
V. Woda spławiakowa, po odstojnikach	żółtawa	45,4	9,5	„	5,6	17,7 „	12,1 „	162,2 „	322,3	128,5	34,0	162,5	1860,0	1016,8	843,2	2022,5	9,97	19,4	8,1	11,3	1272

ok. 27 *mg* zawiesiny (głównie organicznej), posiada niższe *pH* i dość wysoką utlenialność (72 *mg* $KMnO_4$), zawiera pewną ilość związków azotowych. Wszystko to świadczy o tem, że woda w rzeczce była w słabym stopniu zanieczyszczona wodami ściekowemi z cukrowni.

Analiza wody III, idącej na skraplacz, wykazuje, że woda ta jest już w wysokim stopniu zanieczyszczona. Ogólny charakter zanieczyszczenia jest (pomijając zawiesinę) ten sam, co wody spławiakowej (p. dalej!). Woda ta jest już mocno mętna: męt ma charakter koloidalny: woda, przecedzona przez bibułę, posiada nie o wiele mniejszą mętność. Jest to woda kwaśna od słabych kwasów organicznych: *pH* = 5,5; zawiera znaczną ilość kwasów lotnych, wolnych i związanych (ok. 1 *gr* kw. octowego na 1 *l*). Posiada wysoką utlenialność (283 *mg* $KMnO_4$), dość znaczną zawartość związków azotowych, zarówno rozpuszczalnych, jak w zawiesinie. Ilość zawiesiny jest dość znaczna, ale dużo mniejsza, niż w wodzie spławiakowej; zawiesina daje wysoką stratę przy wyżarzaniu (dużo substancji organicznej). Woda ta niewątpliwie jest wysoce zanieczyszczona przez bakterje.

Zanieczyszczenie tej wody tłumaczy się tem, że woda ta jest kręconą w kółko wodą barometryczną, łączoną z oczyszczoną (przez odstojniki i zdrenowane pole) wodą dyfuzyjną i prasową.

Woda tego rodzaju stanowczo nie powinna trafiać do soku, gdyż wprowadzi do niego znaczną ilość melasotworów (maślanu i octanu wapnia i magnezu) i wywoła w baterji dyfuzyjnej kwaśnienie soku i fermentację, połączoną ze stratą cukru, a niekiedy i z innemi niepożądanemi zjawiskami. Odradzać też należałoby używania takiej wody na płóczkę buraczaną, gdyż zakażać ona tam może buraki (uszkodzone, nadpsute). Gdyby cukrownia posiadała dwie płóczki, pracujące jedna po drugiej, możnaby w pierwszej stosować wodę barometryczną, w drugiej — wodę czystą. Gdyby cukrownia nie mogła sobie pozwolić na stosowanie do płóczki wody czystej, należałoby przynajmniej buraki, wychodzące z płóczki, energicznie zmywać silnym strumieniem wody czystej.

Wody IV i V — są to wody spławiakowe (kręcone w kółko): przed odstojnikami i po odstojnikach. Są to z natury rzeczy wody silnie zanieczyszczone: bardzo mętne (przed cedzeniem przez bibułę), kwaśne (*pH* — 5,8 i 5,6), o wysokiej zawartości zawiesiny, szczególniej woda przed odstojnikami; o wysokiej utlenialności (szczególniej woda przed odstojnikami); zawierają znaczną ilość związków azotowych, zarówno w zawiesinie jako też w rozpuszczalnej formie; zawierają znaczną ilość kwasów lotnych i dają dużą stratę przy wyżarzaniu suchej pozostałości.

Woda, powracająca na spławiaki (V) różni się wybitnie od wody, wychodzącej ze spławiaków (IV), następującemi cechami: a) znacznie mniejszą ilością zawiesiny (162 *mg* wobec 2 087 *mg*), szczególniej znaczny jest spadek zawiesiny nieorganicznej („piasek"): z 1 732 *mg* na 34 *mg* na 1 *l*; b) niższą mętnością i c) znacznie niższą utlenialnością (322 *mg* $KMnO_4$ wobec 822 *mg*). Z danych analizy wynika, że odstojniki do oczyszczania wody spławiakowej działają sprawnie, usuwając w dostatecznej mierze zawiesinę (głównie drobny „piasek"), a także oczyszczając częściowo wodę od rozpuszczonej substancji organicznej.

Zawracanie wody na spławiaki, racjonalnie stosowane, nie budzi poważniejszych obaw co do zakażenia buraków, ale tylko w tym przypadku, jeżeli w płóczce stosowana jest dostateczna ilość czystej wody, a po wyjściu z płóczki buraki są jeszcze zmyte strumieniem wody czystej.

Z analiz naszych wynika, zgodnie z dawniej przez nas w Petersburgu wykonanemi badaniami, iż głównym składnikiem substancji organicznej, rozpuszczonej w wodach brudnych w rodzaju wód: III, IV i V, a tem bardziej w przefermentowanej wodzie dyfuzyjnej, prasowej i wysłodkowej, — są kwasy organiczne, takie jak: octowy, masłowy (prawdopodobnie też mlekowy), częściowo w wolnej postaci, głównie zaś w postaci soli (wapniowych, magnezowych, potasowych). Wody te posiadają odczyn kwaśny i dlatego zapewne nie dochodzą, przynajmniej w krótkim czasie, do fermentacji gnilnej, wymagającej odczynu słabo alkalicznego.

Kwaśne wody (IV, V, a jeszcze bardziej III) nagryzają żelazo w rurach, po których płyną; świadczy o tem żółta barwa tych wód i dość względnie znaczna zawartość Fe_2O_3 w wyżarzonym osadzie. Trzeba się z tem liczyć, wybierając na rury materjał bardziej kwasoodporny i pamiętając o usunięciu z tych rur brudnej wody po ukończeniu kampanji: inaczej rury mogą być przeżarte niekiedy już po paru kampanjach.

Pierwszą czynnością organizacyjną działu wód ściekowych było urządzenie skromnej pracowni do analizy wód ściekowych, zgromadzenie

specjalnej literatury [1]) i t. p. Inżynier, prowadzący ten dział, zapoznaje się w tym czasie z literaturą, starą i nową, dotyczącą oczyszczania wód brudnych w cukrowniach, z metodami analitycznemi stosowanemi przy analizie wód ściekowych, z urządzeniem i działalnością „Stacji doświadczalnej ścieków miejskich" (w Marymoncie pod Warszawą) i t. p. W tym też czasie ogłasza drukiem w „Gazecie Cukrowniczej" kilka artykułów, dotyczących wód ściekowych [2]).

Następną czynnością było opracowanie tekstu ankiety „O gospodarce wodami — czystemi i brudnemi — w cukrowniach polskich". Na ankietę tę udzieliły nam wyczerpującej odpowiedzi 62 cukrownie. Dane tej ankiety, odpowiednio uporządkowane i przepracowane, dały nam prawidłowe ogólne pojęcie o gospodarce wodami brudnemi w cukrowniach polskich. Przyznać trzeba, że mamy w gospodarce tej bardzo wielką pod każdym względem rozmaitość. Obok paru cukrowni, które nie posiadają prawie zupełnie wody ściekowej [3]), t. j. wszystkie wody brudne zawracają zpowrotem do fabryki, mamy też takie, które posiadają 1000% (licząc na buraki) i więcej wód ściekowych, t. j. takie, które prawie wszystkie swe wody brudne spuszczają do rzek, jezior lub stawów. Odpowiednio, mamy cukrownie, które stosują minimalną ilość świeżej wody czystej (np. Wierzchosławice, stosujące 140—150% wody czystej), a z drugiej strony takie, które stosują do 1500% wody czystej. Tak różne ilości używanej przez poszczególne cukrownie wody czystej i usuwanej wody ściekowej znajdują swe wytłumaczenie w położeniu fabryki w stosunku do zbiorników wody czystej lub w możności spuszczania wód ściekowych do zbiorników wodnych. Oczywiście za bardziej racjonalne, bo bardziej oszczędne, należy uznać dążenie do ograniczenia ilości używanej wody czystej i ilości wód ściekowych przez wielokrotne używanie (zawracanie) wód brudnych. Cukrownie polskie rozporządzają, naogół biorąc, niedostateczną ilością wody czystej. Z 62 cukrowni:

32 pobierają wodę z rzek (przeważnie z małych rzeczek),
19 „ „ z jezior i stawów (przeważnie ze sztucznych stawów),
5 „ „ ze studni artezyjskich,
6 „ „ częściowo ze studni, a częściowo z rzeki lub stawów.

Gorzej, naogół biorąc, przedstawia się sytuacja wielkich cukrowni w Poznańskiem i na Pomorzu. Brak wody daje się szczególniej odczuć w roku suchym (np. ostatnio w r. 1929). Znaczniejszy brak wody czystej odczuwa, sądząc z ankiety, 28 cukrowni.

Oszczędzanie wody czystej prowadzi do zawracania wód brudnych. Najczęściej zawracana jest woda spławiakowa (w 25 cukrowniach), rza-

[1]) Uwadze czytelników, znających język rosyjski, polecamy książkę: Prof. I. E. Duszskij „Stocznyja wody sacharnych zawodow i sposoby ich oczystki", Kijów, 1930 r.

[2]) Inż. F. Polak: 1) „Oczyszczanie wód brudnych w cukrowniach", Gaz. Cukr., t. **65**, 1929 r., str. 423; 2) „Nowe sposoby oczyszczania wód brudnych w cukrowniach", Gaz. Cukr., t. **65**, 1929 r., str. 480; 3) „Stacja Doświadczalna ścieków miejskich w Warszawie", Gaz. Cukr., t. **65**, 1929 r., str. 590.

[3]) Wodą „ściekową" nazywamy taką wodę „brudną", którą fabryka — po uprzedniem oczyszczeniu — spuszcza do zbiornika wody czystej (do rzeki, stawu).

dziej — woda barometryczna (w 8 cukrowniach), w paru zaledwie cukrowniach — woda dyfuzyjna i prasowa.

Do oczyszczania wód ściekowych stosowane są pospolicie odstojniki i stawy (czasami drenowane), w których woda brudna pozbywa się zawiesiny, ulega fermentacji i ochłodzeniu. Większość cukrowni posiada pola irygacyjne, jednakże rzadko gdzie są one prawidłowo urządzone i prowadzone. Często są one zbyt szczupłe, nie zdrenowane, położone na niewłaściwym terenie (błotnistym, torfowym, spadzistym), nie posiadają kanałów rozdzielczych i bruzd; zalewa się je zwykle w całości wodą ściekową, tak że pracują one raczej jako stawy chłodzące i chłonące wodę. Większość cukrowni nie posiada łapaczy korzonków buraczanych i łapaczy miazgi wysłodkowej, przez co niepotrzebnie utrudnione jest oczyszczanie wody. Dwie cukrownie posiadają specjalne urządzenia do oczyszczania wody dyfuzyjnej i prasowej metodami fermentacyjnemi.

W czasie kampanji 29/30 r. przeprowadziliśmy w 10 cukrowniach *badanie gospodarki wodami brudnemi*. Celem tych badań było: bliższe zapoznanie się na miejscu z urządzeniami, stosowanemi w cukrowniach naszych do oczyszczania wód brudnych, oznaczenie głównych danych analitycznych dla różnych kategoryj tych wód i prześledzenie zmian, jakim wody te ulegają w różnych stadjach oczyszczania. Oznaczano dla różnych wód: wygląd zewnętrzny, zapach, utlenialność, *pH*. Na zasadzie tych badań otrzymaliśmy następującą charakterystykę głównych wód. Woda dyfuzyjna (ewentualnie zmieszana z prasową) posiada utlenialność, wahającą się w granicach: 3 000 — 8 000 (wyjątkowo do 12 000) *mg* $KMnO_4$ na 1 *l* wody, i *pH* (dla wody świeżej): 6,0 — 7,0. Woda ta szybko ulega skwaśnieniu, przyczem *pH* spada do 5,0 i niżej.

W wielu cukrowniach woda dyfuzyjna mieszana jest z błotem defekacyjnem i mieszanina taka kierowana jest na odstojniki. Według badań naszych postępowanie takie podwyższa zanieczyszczenie wody dyfuzyjnej, której utlenialność wzrasta do 12 000 — 13 000, z powodu przejścia do wody cukru, zawartego w błocie.

Wody spławiakowe, kręcone w kółko, posiadają przed wejściem do osadników utlenialność przeważnie 300 — 500 *mg* $KMnO_4$ i *pH*: 6,0 — 8,0; po przejściu przez osadniki utlenialność spada do 150 — 300 *mg*, jednocześnie obniża się *pH*, np. z 7,0 do 6,0.

Wody barometryczne posiadają utlenialność zwykle 50 — 100 *mg* $KMnO_4$ i *pH* powyżej 8,0 — 8,5. Wody czyste, pobierane z rzek, jezior i stawów, o ile nie są wyraźnie zanieczyszczone przez ścieki, posiadają utlenialność zwykle 10 — 30 *mg* $KMnO_4$ i *pH*: 7,5 — 8,0.

W czasie tejże kampanji 29/30 r. wykonane były szczegółowe badania nad *procesem oczyszczania wody dyfuzyjnej* zmieszanej z prasową według nowych sposobów fermentacyjnych, a mianowicie: w Witaszycach według *sposobu prof. Nolle'go* i w Gnieźnie według *sposobu T. Śliwińskiego*. Wyniki tych badań, połączonych ze szczegółowemi analizami wody w różnych stadjach oczyszczania, podane zostały do wiadomości publicznej przez odczyt p. inż. F. Polaka, wygłoszony w d. 16 lutego 1930 r. na posiedzeniu Związku Kierowników Cukrowni oraz ogłoszono drukiem w Gazecie Cukrowniczej[1]).

Badanie gospodarki wodami brudnemi kontynuowane było w czasie kampanji ostatniej 30/31 r., kiedy odwiedzono ogółem 10 cukrowni (czę-

[1]) Gaz. Cukr. **68**, 1931 r., str. 337, oraz Prace niniejsze XXX.

ściowo na specjalne zaproszenie). Zakres samych badań został znacznie rozszerzony, głównie w kierunku dokładniejszego poznania zmian, jakim woda brudna ulega stopniowo w czasie procesu oczyszczania. Dla cukrowni Wierzchosławice,—która zawraca wszystkie swoje wody ściekowe, tak iż woda czysta idzie tylko do baterji dyfuzyjnej (na nabranie dyfuzora),—wykonano szczegółowe badanie i analizy wód. Wyniki badań z 30/31 r. podane były przez p. inż. W. Jurewicza na posiedzeniu Związku Kierowników.

Dużo uwagi poświęciliśmy *nowemu sposobowi unieszkodliwiania wód brudnych przez chlorowanie*. Sprawie tej poświęcone zostały dwa artykuły, ogłoszone w Gazecie Cukrowniczej [1]). Prócz tego weszliśmy w kontakt z wytwórnią chloru ciekłego w Państwowej Fabryce Związków Azotowych w Mościcach i z niektóremi cukrowniami, które zachęciliśmy do próbnego zastosowania chloru do unieszkodliwiania wód brudnych. Pierwsza próba przeprowadzona została w cukrowni Gostyń [2]).

Wreszcie w ostatnim roku opracowaliśmy dla kilku cukrowni projekty doprowadzenia do porządku gospodarki wodami brudnemi, wykonaliśmy dla niektórych cukrowni analizy wód brudnych i udzieliliśmy wielu cukrowniom porad w sprawie oczyszczania wód ściekowych.

Część pracy działu wodnego poświęcona została sprawie zastosowania *środków antyseptycznych* w baterji dyfuzyjnej. Główną pracą była tu ocena „nowego" środka antyseptycznego francuskiego pochodzenia, który pod nazwą „Lystonol'u, dzięki umiejętnej reklamie, znalazł zastosowanie w niektórych cukrowniach francuskich, belgijskich i hiszpańskich. Analiza tego preparatu, wykonana przez p. inż. J. Zaleskiego [3]), wykazała, że jest to wodny roztwór chlorku cynkowego o nieznacznem stężeniu, z dodatkiem soli kuchennej. Wykonane następnie ścisłe doświadczenia laboratoryjne, w których oznaczano siłę antyseptyczną Lystonolu, użytego w różnych ilościach, w porównaniu z siłą antyseptyczną fenolu i formaliny, wykazały, że w działaniu hamującem i zabójczem na niektóre bakterje, grzybki pleśniowe i drożdże — Lystonol jest: dwadzieścia razy słabszy, niż formalina i dziesięć razy słabszy niż fenol (kwas karbolowy). Ponieważ zaś cena Lystonolu wraz z cłem i przewozem jest mniej więcej taka sama, jak cena formaliny (produktu krajowego) i około dwóch razy wyższa, niż technicznego kwasu karbolowego (który jest również produktem krajowym),—więc sprowadzanie do Polski Lystonolu byłoby jawnem marnotrawstwem grosza polskiego. Chlorek cynku posiadamy też w Polsce, a że wody i soli nam nie brakuje, moglibyśmy więc fabrykować sobie w Polsce odpowiedni roztwór, ale po cenie wielokrotnie niższej.

Ażeby się ostatecznie upewnić o małej wartości Lystonolu, stosowanego jako antyseptyk w baterji dyfuzyjnej, wykonaliśmy w dwóch cukrowniach kilkudniowe doświadczenia fabryczne, w których dodawaliśmy bądź do dyfuzora, ładowanego krajanką, bądź do wody, idącej na dyfuzję, Lystonol w ilości parokrotnie większej, niż to doradza firma. Żadnego działania antyseptycznego nie wykryliśmy.

---

[1]) W. Jurewicz, Gaz. Cukr., t. **67**, 1930 r., str. 613 i t. **68**, 1931 r., str. 199, oraz Prace niniejsze XXXI i XXXII.

[2]) Gaz. Cukr., t. **68**, 1931 r., str. 169 oraz Prace niniejsze XXXIII.

[3]) Gaz. Cukr., **66**, 1930 r., str. 653, oraz Prace niniejsze XXXV.

STRESZCZENIE.

W roku 1929 przy C. L. C. otwarto nowy dział: „Oczyszczania wód ściekowych w cukrowniach", oraz zaczęto organizować pracownię bakterjologiczną. Podane są wyniki szczegółowej analizy i ekspertyzy kilku wód brudnych cukrowni W. (Tablica I): wody czystej ze studni abisyńskiej (I); wody czystej z rzeczki (II), ta woda jest już nieco zanieczyszczona; wody idącej na skraplacz (III), woda ta jest kwaśna i mocno zanieczyszczona, co tłumaczy się tem, że woda ta zawiera domieszkę „oczyszczonej" wody dyfuzyjnej i prasowej; kręconej w kółko wody spławiakowej przed odstojnikami (IV) i po odstojnikach (V). Dział oczyszczania wód ściekowych ogłosił drukiem kilka artykułów, które czytelnik znajdzie w niniejszych „Pracach". Następnie zebrał od wszystkich cukrowni polskich odpowiedzi na ankietę „O gospodarce wodami czystemi i brudnemi". Odpowiedzi wykazały wielką rozmaitość w gospodarce wodnej: są cukrownie, używające powyżej 1000% wody czystej, ale jest też parę takich, które mają zaledwie 140—150% wody czystej. W wielu cukrowniach podział wód brudnych na kategorje i ich zawracanie nie są stosowane, co utrudnia oczyszczanie wód ściekowych i zwiększa ich ilość.

W czasie kampanji 1929/30 r. (a także w czasie następnych kampanij) przeprowadzono w 10 cukrowniach badanie gospodarki wodami brudnemi. Przez badania te zbierany jest stopniowo bogaty materjał, dotyczący składu i własności wód brudnych przy różnych systemach gospodarki i oczyszczania. Przy okazji udzielane są cukrowniom porady. W czasie tejże kampanji zbadano szczegółowo dwa sposoby fermentacyjne oczyszczania wody dyfuzyjnej i prasowej: sposób prof. Nolte'go i sposób dyr. T. Śliwińskiego; w r. 30/31 zbadano szczegółowo gospodarkę wodną w cukrowni W., która zawraca wszystkie wody brudne, a wody czystej używa tylko do nabrania dyfuzora. Dużo uwagi poświęcono sprawie *chlorowania* wód ściekowych. Opracowano dla kilku cukrowni projekty uporządkowania gospodarki wodami brudnemi. Zbadano wartość nowego środka pod nazwą „Lystonol" do odkażania baterji dyfuzyjnej.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

Les eaux sales et les eaux résiduaires des sucreries polonaises.

Résumé.

En 1929 on fonda une nouvelle section du Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise: „la section de l'épuration des eaux résiduaires des sucreries", on commença en même temps l'organisation d'un laboratoire bactériologique. L'article contient en premier lieu les résultats d'une analyse détaillée et d'une expertise de plusieurs catégories d' eaux sales de la sucrerie W. (Table I): de l'eau pure d'un puits abyssinien (I); de l'eau propre d'une petite rivière, cette eau est déjà rendue impure à un certain degré (II); de l'eau entrant au condenseur barométrique (III), cette eau est acide et très impure, ce qui s'explique par l'addition d'une certaine quantité des eaux „épurées" suivantes: petites-eaux de diffusion et eaux des presses à pulpe; de l'eau réutilisée provenant du transporteur hydraulique à betteraves et n'ayant pas encore subi la décantation (IV) et celle même eau ayant passé par les bassins de décantation (V).

La section de l'épuration des eaux résiduaires publia nombre de communications et de travaux, que le Lecteur trouvera dans le présent „Recueil". La section passa une enquête à toutes les sucreries polonaises concernant la distribution et le système du ménagement des eaux propres et des eaux sales. Les réponses à cette enquête montrèrent une grande variété du ménagement des eaux dans les sucreries: il y a des sucreries qui dépensent plus de 1000% d'eau pure, mais il y en a aussi quelques - unes qui disposent à peine de 140% — 150% d'eau pure. Dans nombre de sucreries le partage des eaux sales en catégories et leur réutilisation ne sont pas introduits et appliqués, ce qui rend l'épuration des eaux résiduaires très difficile et augmente leur quantité.

Pendant la campagne de 1929/30 (et de même pendant les campagnes suivantes) on étudia dans une dizaine de sucreries le système du ménagement des eaux sales. Ces études permettèrent d'assembler des renseignements très détaillés et très nombreux sur la composition et la nature des eaux sales provenant de différents systèmes du ménagement des eaux et de différents procédés d'épuration. A l'occasion de ces recherches la section s'occupe aussi de conseils donnés aux sucreries intéressées sur l'utilisation et l'épuration des eaux. Au cours de la même campagne on étudia en détail deux procédés d'épuration fermentative des petites-eaux de la diffusion et des eaux des presses à pulpe: le procédé du Professeur Nolte et le procédé du Directeur T. Śliwiński. En 1930/31 on étudia le système de la distribution des eaux dans la sucrerie W., qui réutilise toutes ses eaux sales et qui n'emploie l'eau pure que pour remplir les diffuseurs. On dévoua beaucoup d'attention à la question du chlorurage des eaux résiduaires. Pour plusieurs sucreries on élabora des projets d'un ménagement rationnel des eaux sales. On essaya la valeur technique d'un nouveau moyen préventif le „Lystonol" devant servir à la désinfection de la batterie de diffusion.

XXVII

Inż. F. POLAK.

Oczyszczanie wód brudnych w cukrowniach*).

Wody brudne w cukrowniach można podzielić na trzy grupy, różniące się zasadniczo od siebie składem i charakterem zanieczyszczenia. Do pierwszej grupy będą należały wszelkie *wody skondensowane i woda ze skraplacza barometrycznego*. Wody skondensowane posiadają wysoką czystość, bo są to przecież wody otrzymane ze skroplonych par, a więc wody destylowane; jako zanieczyszczenie występuje tylko amonjak i ewentualnie niewielkie ilości cukru. Woda ze skraplacza barometrycznego posiada te same zanieczyszczenia, co wody skonsendowane; oprócz tego także i te wszystkie, które zawiera woda doprowadzona na skraplacz; jeżeli ta jest czysta, to w takim razie oczywiście i woda ze skraplacza będzie czysta. Ponieważ normalnie doprowadza się na skraplacz wodę czystą, więc można wszystkie te wody razem zestawić. Nie można ich tylko z tego powodu wprowadzać do rzeki, czy też do jakiegokolwiek innego odbiornika, ponieważ posiadają zbyt wysoką temperaturę, około 40—50° C. W przeważającej ilości znajdują te wody zużycie do różnych celów w fabryce, a tylko ich nadmiar się usuwa; przed ostatecznem odprowadzeniem musi się je ochłodzić, przyczem stosuje się albo stawy (sztuczne), albo sztuczne chłodzenie. W każdym razie z wodami tej grupy niema wielkich trudności w fabryce.

Do drugiej grupy będą należały wody, które stykają się tylko z burakami całemi, niepokrajanemi; będą to więc *wody spławiakowe* i z *płóczki buraczanej*. Są one przedewszystkiem mechanicznie zanieczyszczone; zawierają dużo substancji nierozpuszczonej, znajdującej się w zawieszeniu, jak np. ziemia z buraków, liście i inne odpadki roślinne. Do usu-

*) Gaz. Cukr., **65**, 1929 r., str. 423.

nięcia tych zanieczyszczeń potrzebne są dobre osadniki, które byłyby w stanie w stosunkowo krótkim czasie wszelkie zanieczyszczenia osadzić. Dobroć osadników polegać będzie na szybkiem osadzeniu części zawieszonych w wodzie i oprócz tego, ze względów ekonomicznych, na możności łatwego usuwania osadu. Długie trzymanie wody ponad osadem nie jest korzystne, bo wreszcie odpadki roślinne poczynają gnić i woda, która zasadniczo jest dość czysta, nabiera własności wody brudnej; z tego też powodu powinno się budować w fabrykach taką ilość osadników, aby woda w jednym osadniku nie potrzebowała zbyt długo przebywać.

Obok części zawieszonych, nierozpuszczonych w wodzie, wody spławiakowe i z płóczki buraczanej zawierają także i substancje organiczne rozpuszczone, wyługowane z buraka. Zależnie od jakości buraków ilość zanieczyszczeń rozpuszczonych ulega wahaniom. Oczywiście wywiera na tę ilość wpływ także ta okoliczność, czy woda jest tylko raz użyta, czy po przejściu przez osadniki wraca zpowrotem do ruchu. Wody tej grupy mogą przy małym odbiorniku wywołać silny rozwój rozmaitych drobnoustrojów. Takie zjawisko opisuje Nolte[1]); miało ono miejsce w cukrowni w Salzwedel. Jednakże i te wody są normalnie niezbyt silnie zanieczyszczone i przy większych odbiornikach mogą być bez obawy odpuszczane.

Inaczej sprawa wygląda z wodami trzeciej grupy. Będą to w głównej mierze *wody dyfuzyjne i z pras wysłodkowych*. Zawierają one wielkie ilości ciał organicznych rozpuszczonych i tak np. ilość cukru może nawet dochodzić do 0,3%, czyli do 3 000 *mg/l*. Poza cukrem będą tu oczywiście występowały wszystkie te składniki, które w buraku cukrowym się znajdują, a więc specjalnie szkodliwe ciała azotowe; ilość azotu organicznego wynosi w tych wodach 80 — 120 *mg/l*. Jeżeli takie wody bez oczyszczenia wprowadzilibyśmy do naturalnego odbiornika, to mogłyby powstać w rezultacie niepożądane i nieprzyjemne zjawiska. Oczywiście będzie to miało specjalnie wtedy miejsce, gdy w odbiorniku jest niedużo wody, a więc następuje tylko bardzo małe rozcieńczenie. Rozpoczynają się wtedy w rzece, czy też w stawie procesy fermentacyjne; następuje przedewszystkiem rozkład cukru, a następnie odbudowa ciał azotowych, połączona z wydzielaniem przykrych zapachów. Tym procesom towarzyszy silne pochłanianie tlenu rozpuszczonego w wodzie i koniecznego do życia wyższych ustrojów (specjalnie ryb). Zależnie od istniejących warunków strefa zanieczyszczenia danego odbiornika może się rozciągać na krótsze lub dłuższe odległości.

W tym więc ostatnim przypadku powstaje konieczność oczyszczania wód ściekowych. Oczywiście, same urządzenia mechaniczne (są one jednak bardzo potrzebne) nie są w stanie zaradzić złemu. Konieczne jest oprócz tego zastosowanie innych sposobów, których wybór będzie zależał od lokalnych warunków.

Problemat oczyszczania wód ściekowych wszelkiego rodzaju staje się coraz to bardziej aktualny w miarę szybkiego rozwoju dużych miast i dążności do rozbudowy przemysłu. Pierwsze wysiłki, zmierzające do oczyszczania ścieków, spotykamy w Anglji, skąd potem zainteresowanie się tą sprawą przenosi się do Niemiec. Początki dwudziestego wieku przynoszą jednak dopiero zasadniczą zmianę, dzięki pracom Kolkwitza i Marssona o samooczyszczaniu rzek. Poznano wtedy procesy, odbywające się w naturalnych odbiornikach wszelkich wód zanieczyszczonych; rezultatem tych procesów jest całkowita mineralizacja ciał organicznych. Powstają

[1]) Zeitschr. d. V. d. D. Z. I — 1929, **79**, 463.

pierwsze urządzenia, których zadaniem jest na drodze biologicznej, na tej samej mniej więcej zasadzie, jak ten proces się odbywa w rzekach, tylko w krótszym czasie i na mniejszej przestrzeni, przeprowadzić oczyszczanie ścieków. Dzisiaj znajdują się już wprost olbrzymie urządzenia, przyczem przoduje na tem polu Ameryka, która może pozwolić sobie na zakładanie bardzo kosztownych instalacyj. Niemcy posiadają doskonale zorganizowane oczyszczanie ścieków specjalnie w Zagłębiu Ruhr, pozostające pod kierownictwem Imhoffa. Oczyszczanie ścieków jest kwestją ogólno społeczną, a kieruje niem przedewszystkiem troska o ogólną higjenę danego kraju.

Cukrownictwo zajmuje poważne pod względem ilości wód ściekowych miejsce. Przerób buraków cukrowych w Polsce w kampanji 1928/29 r. wynosił okrągło 4 400 000 *t.*; ponieważ cukrownie wypuszczają okrągło 200% na buraki wód dyfuzyjnych i prasowych, tych najbardziej szkodliwych wód ściekowych cukrowniczych, więc w ostatniej kampanji w całej Polsce odprowadzono do rzek, stawów i jezior 8 800 000 m^3 tych wód ściekowych. Ponieważ średnio kampanja trwa 2½ miesiąca, czyli 75 dni, więc dziennie odprowadzano z cukrowni 120 000 m^3 wód dyfuzyjnych i prasowych. Ciekawem będzie porównanie tej ilości z ilością ścieków miejskich. Liczba ludności, żyjącej w większych miastach, nie będzie przekraczała 20% ogólnej ludności w Polsce, a więc wynosi 6 miljonów. Liczy się następnie, że przeciętne zapotrzebowanie wody czystej na głowę i na dzień wynosi 100 litrów, czyli taka sama mniej więcej będzie ilość ścieków. Można na tej podstawie obliczyć, że dziennie odprowadza się z miast 600 000 m^3 ścieków.

Wszelkie sposoby oczyszczania wód ściekowych w cukrowniach można podzielić na dwie duże grupy. Pierwsza będzie obejmowała stosowanie *środków chemicznych*; podstawą tego sposobu jest wytworzenie dogodnych warunków dla przeprowadzenia ciał rozpuszczonych, względnie zawieszonych w wodzie, w stan nierozpuszczalny, względnie spowodowanie szybkiego osadzenia się. Bardzo często jest w tym celu stosowane wytworzenie osadu w wodzie (np. przez sole żelaza i wapno, sole glinowe i wapno i t. p.); tworzący się w tych warunkach osad posiada silnie rozwiniętą powierzchnię i mogą tutaj w tych warunkach zachodzić procesy adsorpcji, usuwające pewną ilość ciał koloidalnie rozpuszczonych (oprócz tego w czasie tworzenia się osadu mogą być wprost mechanicznie usuwane ciała zawieszone) i w rezultacie dające pewne oczyszczenie.

Ważnym czynnikiem przy oczyszczaniu chemicznem jest stopień *kwasowości* środowiska; wiadomo np. z badań nad ciałami białkowemi, że te, przy specjalnej kwasowości (punkt izoelektryczny), w bardzo znacznej mierze tracą własności rozpuszczania się. Tutaj jednak celowych badań nie prowadzono, chociaż, kto wie, czy umiejętne zastosowanie wiadomości z dziedziny koloidów nie dałoby przy małem zapotrzebowaniu czynników chemicznych pewnego oczyszczenia. Dotychczasowe proponowane najrozmaitsze sposoby, bez uwzględnienia wyników, jakie ostatnio nauka osiągnęła, są w stosunku do swego efektu zanadto niewygodne. Powodują one wytwarzanie bardzo dużych ilości (objętościowo) osadu i w ten sposób znacznie zwiększają koszty postępowania. Nie słychać też dzisiaj zupełnie o stosowaniu takich środków, co zresztą jest zupełnie zrozumiałe.

Specjalne miejsce między sposobami chemicznemi zajmuje używanie *chloru*. Jego zadanie polega nie na usuwaniu zanieczyszczeń z wody, ale ma on być czynnikiem dezynfekującym. W niedużych już dawkach

użyty nie dopuszcza do rozwoju wszelkiego rodzaju organizmów. Mogłoby to mieć specjalne znaczenie dla wód zawracanych w cukrownictwie. Wszelkie bowiem kwaśnienia, wydzielanie nieprzyjemnej woni, są oparte na działaniu bakteryj. Chlor nietylko nie dopuszcza do procesów fermentacyjnych, względnie gnilnych, ale tam, gdzie już gnicie wystąpi, z największą łatwością usuwa zapachy dzięki swym własnościom utleniającym. Ponieważ przy stosowaniu chloru nie potrzeba specjalnie kosztownych urządzeń, wchodzi tylko w grę koszt samego chloru, należy przypuszczać, że jego użycie w cukrownictwie znajdzie zastosowanie, ale wymaga to najpierw wykonania pewnych prób.

Druga grupa sposobów oczyszczania ścieków jest daleko ważniejsza i dziś prawie wyłącznie stosowana. W przeciwieństwie do pierwszej, która się opiera wyłącznie na stosowaniu czynników chemicznych, tutaj podstawę stanowią *reakcje biologiczne*. Nie udało się dotychczas w żaden sposób ekonomiczny tak dalekiego oczyszczania przeprowadzić, jak to są w stanie uczynić żywe organizmy. Ileż to wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń wprowadza się codziennie do naszych rzek, które pomimo to jednak te różne zanieczyszczenia skutecznie usuwają. Naturalną więc rzeczą był pomysł oczyszczania różnych ścieków na drodze biologicznej. Przez dokładniejsze poznanie przemian, odbywających się przy samooczyszczaniu rzek, czy stawów, było możliwe stworzenie celowe daleko lepszych warunków, aby to oczyszczanie mogło szybko przebiegać.

Najbardziej rozpowszechnione w cukrownictwie jest stosowanie *pól irygacyjnych* (naturalne procesy biologiczne). Aby oczyszczanie mogło dobrze przebiegać, ziemia musi być dostatecznie spulchniona, aby powietrze miało swobodny dostęp w możliwie głębokie warstwy. W glebie żyje cały szereg bakteryj, które, czerpiąc pokarm z wody ściekowej, silnie się rozwijają i równocześnie powodują utlenienie organicznych substancyj. Aby pole mogło dobrze swoje zadanie spełniać, nie można go zbytnio przeciążać; do przeprowadzenia rozmaitych procesów utleniających koniecznem jest oczywiście powietrze; naogół znajduje się go jednak za mało w samej wodzie; musi się więc od czasu do czasu pozwolić ziemi na pobranie nowych ilości powietrza bezpośrednio; przez pewien czas nie puszcza się wtedy wody na pole i gleba wciąga w rozliczne swoje kanaliki nowe zapasy powietrza. Dla orjentacji, jak pola pracują, powinno się wodę, uchodzącą drenami, od czasu do czasu poddawać kontroli. Tam, gdzie jest ziemia nadająca się do założenia pól irygacyjnych, gdzie ją można tanio w pożądanej ilości nabyć, tam pola irygacyjne zupełnie rozwiązują sprawę oczyszczania wód ściekowych. Niestety, nie wszędzie tak jest.

Do oczyszczania ścieków miejskich wynaleziono cały szereg urządzeń celem biologicznego czyszczenia. Nie wszystkie jednak nadają się także do ścieków cukrowniczych ze względu na odmienny charakter tych wód. Ścieki w cukrowniach różnią się od miejskich dużą zawartością węglowodanów, które z największą łatwością ulegają fermentacjom kwaśnym. Tworzący się jednak kwas nie dopuszcza do działania bakteryj innego rodzaju, hamuje ich rozwój, albo wprost niszczy je i wskutek tego procesy utleniające nie mogą się w pełni odbyć. Chociaż więc sam cukier w wodzie ściekowej jest mało szkodliwy, to jednak bardzo silnie może przeszkodzić w oczyszczaniu ścieków. Oczyszczanie wód cukrowniczych musi pójść nieco innemi drogami, niż oczyszczanie ścieków miejskich.

W cukrowni Gröningen (Holandja) w r. 1923 wybudowano insta-

lację, składającą się z dwóch basenów żelazobetonowych, służących jako osadniki i właściwego filtru biologicznego kropelkowego o pojemności 43 × 15 × 2 *m*. Przy zastosowaniu tego urządzenia otrzymano następujące wyniki[1]) (zestawione w Tabl.).

	Suchej substancji	Nieorgan. substancji	Strata przy praż.	Utlenialn. ($KMnO_4$)
	z pierwotnej wody usunięto w %			
W basenach . .	23	32,5	23,6	17,5
Na filtrze . . .	26,7	10,0	29,9	31,5
Pozostałość . .	50,3	57,5	46,5	51,2

Z tych danych widać zupełnie wyraźnie, że mimo bardzo kosztowne urządzenia, nastąpiło tylko niewielkie oczyszczenie; połowa ogólnej ilości substancyj organicznych, znajdujących się uprzednio w ściekach, pozostała nietknięta. Prawie zupełnie też nie słychać o zakładaniu takich urządzeń po cukrowniach.

Niedawno zaprojektowano dwa nowe typowe sposoby specjalnie do oczyszczania wód ściekowych w cukrowniach. Przy pomocy tych sposobów udaje się prawie zupełnie rozłożyć cukier i substancje azotowe. Sposoby te są znane pod nazwą: 1) Oczyszczanie przez *„podwójną fermentację z pośredniem nawapnianiem”* i 2) Oczyszczanie przez *„fermentację i gnicie”*.

Bliższy opis tych sposobów podany jest w pracach niniejszych XXVIII.

STRESZCZENIE.

Artykuł zawiera krótkie wiadomości o głównych kategorjach wód brudnych w cukrowniach i o metodach oczyszczania wód ściekowych.

Ingénieur F. POLAK.

L'épuration des eaux sales dans les sucreries.

Résumé.

L'article contient des renseignements sur les principales catégories des eaux sales des sucreries et sur les méthodes de l'épuration des eaux résiduaires.

[1]) Deutsche Zuckerindustrie 1924, 557.

XXVIII

Inż. F. POLAK.

Nowe sposoby oczyszczania wód brudnych w cukrowniach.*)

W r. 1919 podali Prütz i Nolte nowy sposób oczyszczania wód brudnych w cukrowniach, opracowany przez nich w „Urzędzie do badania wody rzecznej" w Hildesheim[1]); sposób ten jest znany jako postępowanie Hildesheimowskie, względnie „podwójnej fermentacji z pośredniem nawapnianiem"[2]).

Jak to już sama nazwa tego sposobu mówi, prowadzi się fermentację w dwóch etapach; w pierwszym większość cukru ulega rozkładowi do kwasu mlekowego, masłowego i in., przyczem zawartość kwasu dochodzi do 2000 *mg/l* kwasu mlekowego[3]). Po dojściu do takiej mniej więcej kwasowości dodaje się wapna, a wreszcie w drugim etapie następuje już zupełny rozkład cukru, pozostałego jeszcze w pierwszej fermentacji, przyczem znowu powstają kwasy.

Technicznie prowadzi się proces w ten sposób, że wody dyfuzyjne i prasowe razem złączone wprowadza się do stawu, gdzie w temp. 35—40° C rozpoczyna się wkrótce żywa fermentacja. Nie jest wskazane dodawanie tu innych wód, np. wody spławiakowej, albo z płóczki buraczanej, ponieważ wodę dyfuzyjną niepotrzebnie się rozcieńcza i w ten sposób bardzo znacznie utrudnia się oczyszczanie. Aby nie dopuścić do stygnięcia wody w czasie fermentacji buduje się stawy dość głębokie, a o małej stosunkowo powierzchni. Skoro się już w tym pierwszym stawie osiągnie kwasowość ± 2000 *mg/l* kwasu mlekowego, wprowadza się wody do drugiego stawu. W przelewie między pierwszym stawem a drugim dodaje się tyle wapna, aby związać około 80—90% kwasu. Dodatek wapna powoduje wytworzenie osadu, zawierającego w sobie dużo ciał azotowych.

*) Gaz. Cukr. **65**, 1929 r., str. 480.

1) Kleine Mitteilungen für die Mitglieder des Vereines für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung — Jg. 3, Nr. 4 — 8, 1927.

2) Doppelgärverfahren mit Zwischenkalkung.

3) Chociaż przy fermentacji powstają rozmaite kwasy, to jednak ogólną kwasowość oblicza się jako kwas mlekowy.

oprócz tego, przez zneutralizowanie większej ilości kwasu, pobudza bakterje w drugim stawie do tem żywszej fermentacji. W drugim stawie osad wytworzony w przelewie szybko osiada i rozpoczyna się dalsza fermentacja kwaśna.

Celem ostatecznym każdego postępowania, mającego za zadanie oczyszczenie wody brudnej, jest odebranie wodzie jej zdolności do gnicia. To jest cel, rzucający się w oczy; chemicznie biorąc, uskutecznia się to w ten sposób, że usuwa się wszystkie te ciała (albo przynajmniej w przeważającej ilości), które procesom gnilnym mogą ulec. Przedewszystkiem będą to ciała białkowe; ogólnie jednak prawie wszystkie organiczne związki azotowe. W przypadku wody brudnej cukrowniczej — dyfuzyjnej, albo prasowej — usunięciu tych ciał przeciwdziała bardzo silnie cukier; jeżeli bowiem taką wodę poddamy jakimkolwiek biologicznym zabiegom oczyszczającym, to stale cukier będzie ulegał fermentacji kwaśnej, a tworzący się kwas nie dopuszcza do należytego przebiegu procesów, mających za zadanie usunięcie ciał azotowych.

Zanim więc będzie można te związki rozłożyć, musimy uprzednio rozłożyć cukier. Przy postępowaniu Hildesheimowskiem wykorzystano obserwację, że woda ściekowa, poddana fermentacji kwaśnej, po dodaniu wapna daje osad, zawierający dużo ciał azotowych. Według przybliżonych obliczeń ilość usuniętych w ten sposób ciał azotowych wynosi około 50% całkowitej ilości tych związków, znajdujących się w wodzie wchodzącej do pierwszego stawu. Modrow[1]) podaje następujący skład osadu:

popiołu	46,3%	azotu	3,3%
		po przeliczeniu	
organ. substancyj	53,7%	azotu na ciała białk.	21,0%

A więc rzeczywiście osad zawiera sporą ilość ciał azotowych.

Obok usuwania związków azotowych przez tworzący się osad, można obserwować ubytek tychże w czasie fermentacji. Będzie on głównie spowodowany silnym rozwojem bakteryj, które do budowy nowych komórek spotrzebowują duże ilości azotu organicznego. Te dwa zjawiska razem złączone powodują, że woda, która, wchodząc do stawów, zawiera średnio 80—100 *mg* azotu organicznego w litrze, po przejściu przez fermentację i nawapnianie ma tylko 8—10 *mg* azotu org. w litrze, czyli około 10% ilości pierwotnej.

W warunkach, w jakich fermentacja się odbywa, góruje ogólnie fermentacja masłowa. Już zgóry są niejako dogodne warunki dla takiej reakcji. Przy dyfuzji prowadzonej w wyższej temperaturze prawie wszystkie żywe komórki bakteryj giną; pozostają jednak zarodniki. Przy rozkładzie cukru wchodzą w grę bakterje kwasu mlekowego i masłowego; ponieważ pierwszy rodzaj bakteryj nie jest zdolny do zarodnikowania, pozostają więc w dużej ilości bakterje kwasu masłowego (względnie ściślej ich zarodniki); skoro tylko zarodniki znajdą się w sprzyjających warunkach, natychmiast zaczynają się żywo rozmnażać (szybkość ta jest nadzwyczajnie duża: liczy się mniej więcej, że w przeciągu 20 minut każda komórka ulega rozszczepieniu, dając dwie nowe komórki, tak więc z jednej zdrowej komórki, w przeciągu 5 godzin, przy sprzyjających warunkach, może powstać około 30 000 nowych komórek). Nic więc dziwnego, że przy oczyszczaniu wody góruje fermentacja masłowa:

$$C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2$$

[1]) Centralblatt f. d. Zuckerind. — **34**, 1926, 556.

Oczywiście, że obok tej przemiany będzie zachodzić także fermentacja mlekowa, a częściowo także i drożdżowa. Przewaga pewnego kierunku nad innemi zależy w pierwszym rzędzie od ilości drobnoustrojów każdego rodzaju, znajdujących się już uprzednio w wodzie (przed wprowadzeniem do stawu): stanowczą przewagę mają bakterje kwasu masłowego, jednakże i późniejsze warunki mogą mieć znaczny wpływ. I tak np., gdybyśmy w czasie fermentacji zastosowali przepuszczanie powietrza, to bakterje kwasu mlekowego zaczęłyby się silnie rozwijać, ponieważ byłyby to dla nich korzystne warunki, ale bakterje kwasu masłowego powoliby, ginęły, ponieważ żyją one specjalnie dobrze bez dostępu powietrza.

Częściowo więc możemy kierować reakcją; niema jednak narazie żadnych badań w tym kierunku, która fermentacja mogłaby być lepsza; prowadzi się ją więc raczej przypadkowo. Na podstawie dotychczasowych obserwacyj jest to dość obojętne, w jakim kierunku pójdzie rozkład cukru, byleby go tylko rozłożyć.

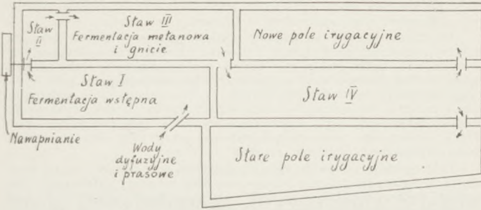
Przy postępowaniu Hildesheimowskiem mamy więc dwa czynniki, powodujące oczyszczenie wody. Z jednej strony fermentacja kwaśna, rozkładająca cukier i częściowo ciała azotowe, z drugiej strony wapno, usuwające z wody około 50% ciał azotowych. Jako rezultat obu tych działań, woda wchodząca z drugiego stawu wykazuje zużycie $KMnO_4$=300—500 *mg/l*, czyli w stosunku do pierwotnej zawartości = około 20000 *mg/l*, wynosi zużycie nadmanganianu po wszystkich zabiegach oczyszczających około 2%. Odnośnie do ciał azotowych organicznych, to pozostała ilość wynosi—jak to już wyżej wspomniano—około 10% pierwotnej zawartości. Woda została więc w znacznym stopniu oczyszczona; ilość ciał azotowych pozostałych jest jednak nieco jeszcze za wielka; poniżej 8—10 *mg/l* nie da się jednak oczyszczenie przeprowadzić.

Pozornie woda w ten sposób oczyszczona nie okazuje żadnych zdolności do gnicia. Nolte[1]) podaje, że przez długi czas trzymana w naczyniu zamkniętem zupełnie nie gniła. W cukrowni Salzwedel, wody poddane wyżej opisanemu oczyszczaniu, prowadzono długim rowem do rzeki; okazało się jednak, że już stosunkowo niedaleko od urządzeń oczyszczających występowały zupełnie wyraźnie objawy zagniwania. Nolte tłumaczy to zjawisko w następujący sposób: dopóki woda jest kwaśna, dopóty procesy gnilne nie mogą wystąpić, z chwilą jednak, kiedy kwas zostanie zobojętniony (czy to kwaśnym węglanem wapnia z wody np. źródlanej, czy amonjakiem z wód kondensacyjnych, jeżeli później się je domiesza do wody oczyszczonej), natychmiast rozpoczyna się gnicie. Jak to wyżej podano, pewna ilość ciał azotowych w wodzie oczyszczonej zostaje i one są powodem występującego gnicia. To spostrzeżenie, zrobione przez Noltego, pozwoliło mu (według jego własnego sprawozdania) w rezultacie opracować nową metodę oczyszczania wód ściekowych cukrowniczych, daleko skuteczniejszą, noszącą nazwę postępowania „fermentacyjno-gnilnego".

Jeżeli w rowie, odprowadzającym wody oczyszczone sposobem Hildesheimowskim, występują procesy gnilne, to czy nie będzie lepiej wprost w drugim stawie po ukończonej uprzednio fermentacji kwaśnej przeprowadzić procesy gnilne? Na tem się oparł Nolte i konsekwentnie tę ideę przeprowadził, osiągając praktycznie prawie zupełne usunięcie ciał organicznych z wody ściekowej. Pierwsze próby w tym kierunku zostały przeprowadzone w Magdeburgu (w tamtejszem laboratorjum do badania wody),

[1]) Nolte — Vom Wasser II t. 1928, Verlag Chemie.

a następnie praktycznie wypróbowane w cukrowni w Salzwedel. Niżej zamieszczamy plan urządzeń w Salzwedel (według szkicu w pracy Noltego, Rys. 46).



Rys. 46. Salzwedel. Szkic urządzenia oczyszczającego.

Instalacja powyższa była uprzednio zbudowana dla sposobu „podwójnej fermentacji". Wody po oczyszczeniu fermentacyjnem przechodziły przez pola irygacyjne, a następnie rowem do rzeki. To urządzenie zostało teraz użyte do wypróbowania nowej metody (narazie bez żadnych przeróbek). Wody dyfuzyjne i prasowe wchodzą do stawu pierwszego i tutaj w temp. 35—40° C rozpoczyna się żywa fermentacja kwaśna. Stwierdzono głównie obecność kwasu masłowego. Tworząca się na powierzchni piana jest bardzo korzystna, bo nie dopuszcza do stygnięcia ścieków; dzięki niej spadek temperatury wynosi zaledwie 1—2° C na każdy staw. Woda o kwasowości odpowiadającej mniej więcej 1500—2000 *mg* kwasu mlekowego na litr przelewa się do stawu drugiego, przyczem w przelewie dodaje się do niej tyle wapna, aby otrzymać najbardziej pożądaną koncentrację jonów wodorowych dla bakteryj gnilnych[1]). W II-gim stawie, osad utworzony w przelewie osiada i zaczyna się zwolna fermentacja metanowa i wodorowa; podlegają tej fermentacji resztki roślinne z buraków zawarte w wodzie (np. celuloza), oprócz tego sole wapniowe kwasów organicznych, powstałych przy fermentacji kwaśnej[2]). Woda wchodząca wreszcie do stawu III-go przechodzi następnie proces gnicia, przy równoczesnem dalszem trwaniu fermentacji wodorowej i metanowej. Powstające przy ostatniej fermentacji gazy utrzymują płyn w lekkim ruchu, dzięki temu proces cały daleko szybciej przebiega. Ciała azotowe podlegają procesom gnilnym, przyczem powstaje amonjak; w mniejszej ilości tworzy się także i siarkowodór ze związków zawierających np. cystynę. Charakterystycznem jest pojawienie się na powierzchni czarnej powłoki, składającej się głównie z siarczku żelaza. Cała także woda ma wygląd ciemny od zawiesiny siarczku żelaza. Poza tem po ukończonej fermentacji woda, wchodząca do sta-

[1] Nolte w swojej pracy nie podaje tego stężenia; jednakże bakterje gnilne najlepiej pracują przy reakcji lekko alkalicznej, przy *pH* mniej więcej 7,3 — 7,6; należy więc przypuszczać, że właśnie te granice *pH* były przez Noltego zastosowane.

[2]) Kwas mlekowy będzie się np. rozkładał prawdopodobnie według następującego równania:

$$2\ C_3\ H_6\ O_3 = C_4\ H_8\ O_2 + 2\ CO_2 + 2\ H_2$$

wu IV-go, okazuje tylko nieznaczne ilości zanieczyszczeń. Wystarczy ją tylko przefiltrować przez piasek, albo przez krótki czas przewietrzyć, względnie chemicznemi środkami osadzić zawiesinę, aby móc bez żadnego niebezpieczeństwa wodę wpuścić do jakiegokolwiek naturalnego odbiornika, względnie użyć zpowrotem w fabryce.

Przy zastosowaniu tak nadzwyczajnie pomysłowem dwóch rodzajów bakteryj, dzięki przeprowadzeniu i fermentacji kwaśnej i procesów gnilnych, otrzymuje się tutaj praktycznie prawie zupełne usunięcie ciał organicznych. Według Noltego woda oczyszczona i po przejściu przez pola irygacyjne (spełniają one tylko rolę filtrów) wykazywała zużycie nadmanganianu zaledwie 40—50 *mg/l*—woda wchodząca do stawów wykazywała 15000—25000 *mg/l*—czyli oczyszczenie wynosi w tym przypadku około 99,8%; oprócz tego woda ta była zupełnie przejrzysta i obojętna. Ilość azotu organicznego wynosiła zaledwie 1—2 *mg/l*.

Cała operacja odbywała się na przestrzeni 60 × 100 *m* i na tej przestrzeni w Salzwedel dziennie oczyszczano 3000 *m*³ wody dyfuzyjnej i prasowej. Poza tem znajdujące się tutaj pola irygacyjne (o pow. 2,7 *ha*; taka powierzchnia była stanowczo za mała do biologicznego oczyszczenia wód ściekowych), pochodzące jeszcze ze starszych sposobów oczyszczania, przy tem postępowaniu okazują się niepotrzebne. Daleko mniejsza przestrzeń może wystarczyć, aby osadzenie zawiesiny przeprowadzić i ostatecznie praktycznie czystą wodę otrzymać.

Cały powyższy opis postępowania „fermentacyjno-gnilnego" i wyniki otrzymane są wzięte z referatu Noltego (loc. cit.) z r. 1928. Pierwsze techniczne próby w cukrowni w Salzwedel zostały przeprowadzone w r. 1925; w r. 1926 i 1927 ta cukrownia tylko tym sposobem prowadziła oczyszczanie wód dyfuzyjnych i prasowych. Ze względu na bardzo ważkie wyniki, podane przez Noltego, skontrolowanie tego procesu byłoby zewszechmiar pożądane.

STRESZCZENIE.

Opisane są sposoby: podwójnej fermentacji i fermentacyjno-gnilny do oczyszczania wód dyfuzyjnej i prasowej, opracowane przez prof. N o l t e'go.

Ingénieur F. POLAK.

Nouveaux procédés d'épuration des eaux sales des sucreries.

Résumé.

On décrit le procédé de la fermentation double et le procédé de la fermentation acidifère suivie de la fermentation putréfactive servant à l'épuration des petites-eaux de la diffusion et des eaux des presses à pulpe, proposés par le Professeur Nolte.

XXIX

Inż. F. POLAK.

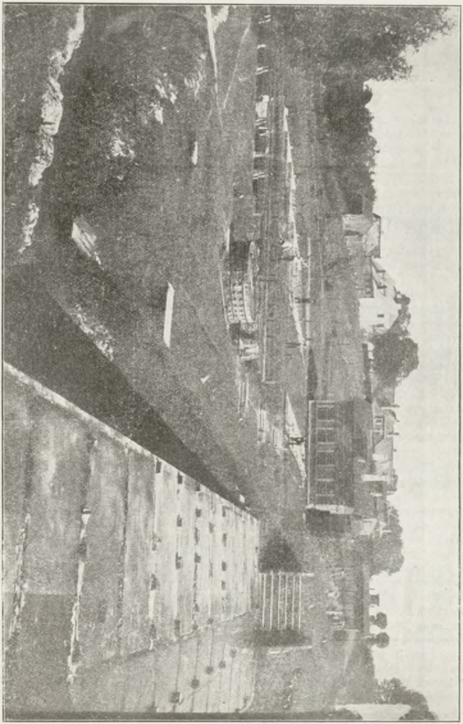
Stacja Doświadczalna Oczyszczania Ścieków Miejskich w Warszawie.*)

Centralne Laboratorjum Cukrownicze przystąpiło w bieżącym roku do zbadania urządzeń oczyszczających dla brudnych wód cukrowniczych i do opracowania najbardziej ekonomicznych sposobów celem oczyszczenia tychże. Pomimo to, że wody cukrownicze są z natury różne od ścieków miejskich, jednakże przy oczyszczaniu obu rodzajów wód istnieją pewne wspólne punkty, niektóre reakcje, zachodzące przy biologicznem oczyszczaniu, będą i tu i tam podobne, następnie także i sposoby badania będą dla wód cukrowniczych i dla ścieków miejskich bardzo zbliżone do siebie. Jesteśmy w tem szczęśliwem położeniu, że posiadamy w Polsce Stację Doświadczalną Oczyszczania Ścieków Miejskich w Warszawie, utrzymaną na bardzo wysokim poziomie; zapoznanie się więc z pracami tej stacji było bardzo pożądane.

Stacja Doświadczalna została założona jeszcze przed wojną w r. 1913. Chodziło tu o dokładne poznanie jakościowe i ilościowe ścieków i wypróbowanie rozmaitych sposobów ich oczyszczania na skalę już półrzeczywistą; oczywiście bezkrytyczne zastosowanie takich samych urządzeń oczyszczających, jakie gdzie indziej były stosowane, mogłoby mieć złe następstwa; wszak warunki miejscowe, tak różne w różnych miejscowościach, muszą mieć decydujący wpływ. W r. 1914 wszystkie potrzebne aparaty były już zmontowane i miało się rozpocząć pracę, ale wojna przeszkodziła w urzeczywistnieniu tych planów. Dopiero w r. 1927 zaczynają się prace tej Stacji pod kierownictwem Inż. H. Przyłęckiego. Obszar, oddany do użytku Stacji, zajmuje powierzchnię około 1 *ha*. Na tej powierzchni są umieszczone wszystkie aparaty i urządzenia potrzebne do oczyszczania ścieków.

Zanim podam w zarysie, jakie sposoby oczyszczania są na stacji badane i jakie urządzenia są w tym celu stosowane, chciałbym w kilku słowach naszkicować, na czem się opierają rozliczne metody oczyszczania ścieków miejskich. Powszechnie są dzisiaj stosowane reakcje biologiczne;

*) Gaz. Cukr., **65**, 1929 r., str. 590.



Rys. 47. Ogólny widok Stacji.

prawie zupełnie zaś odrzucono używanie chemicznych środków, które miały za zadanie wytrącanie rozmaitych zawiesin ze ścieków, okazały się jednak w rezultacie bardzo niepraktyczne. Zasadniczo staramy się o przyśpieszenie procesów występujących w naturze, przez odpowiedni dobór korzystnych warunków. Jeżeli np. wpuści się do rzeki wody zanieczyszczone substancjami organicznemi, to wody te przyczynią się początkowo do silnego zanieczyszczenia rzeki; w miarę jednak posuwania się z biegiem wody, obserwuje się znikanie wszelkich objawów zanieczyszczenia, a wreszcie zupełny ich brak. Odbywa się więc tutaj naturalny proces samooczyszczenia wody, którego rezultatem jest mineralizacja ciał organicznych, a jako ostateczne przetwory występują takie związki, jak np. CO_2, NH_3, a więc pozbawione cech związków organicznych.

Przemiany te, zasadniczo bardzo skomplikowane, często różnemi bardzo drogami zdążające do tego samego celu, są wywołane całem mnóstwem drobnych istot zamieszkujących wodę. Przy zmienionych warunkach życiowych, np. po zanieczyszczeniu wody ciałami organicznemi, występują w przeważającej ilości pewne organizmy, które są najlepiej dostosowane do zaszłych zmian, a te, które pierwotnie żyły, obumierają. Odbywa się więc ustawiczna walka o byt i każde miejsce dla żyjących stworzeń jest drogie.

Według Kolkwitza i Marsona[1]) można wyróżnić przy procesie samooczyszczania trzy ważne fazy:

1. Faza przeważającej redukcji.
2. Faza przełamywania procesów redukcyjnych i początek żywego utleniania.
3. Faza ukończenia utleniania.

W rzece zanieczyszczonej, np. ściekami miejskiemi, możnaby było przeprowadzić trzy przekroje pionowe, któreby właśnie rozgraniczały te trzy różne fazy. Naturalnie nie da się granicy zupełnie ostro poprowadzić, ponieważ kolejne procesy przechodzą stopniowo jeden w drugi.

Dla pierwszej fazy będą charakterystyczne procesy gnilne oparte na rozkładzie i redukcji ciał organicznych o dużej cząsteczce; występują tutaj charakterystyczne produkty gnilne ciał białkowych, indol, skatol, siarkowodór; bardzo duża ilość bakteryj, przekraczająca często 1 miljon w 1 cm^3 i prawie zupełny brak tlenu rozpuszczonego; niewielka ilość organizmów zielonych, zawierających chlorofil — to są zupełnie wyraźne rysy tej fazy. Oczywiście, że w tych warunkach życie ryb jest niemożliwe.

W drugiej strefie procesy gnilne kończą się, a zaczynają się utleniające, przeważnie biologiczne; chociaż także i czysto chemiczne występują, jak np. utlenianie siarczku żelaza (powstałego w pierwszej fazie z siarkowodoru i żelaza zawartego w wodzie) do wodorotlenku. Pojawiają się w większej ilości zielone organizmy; dzięki nim woda nasyca się tlenem, to znowu powoduje wytworzenie lepszych warunków życiowych dla zwierząt, które też tutaj pojawiają się. Procesy biooksydacyjne są charakterystyczne dla tej strefy. Podobne reakcje zachodzą na polach irygacyjnych i na wszystkich filtrach biologicznych przy oczyszczaniu ścieków.

W trzeciej strefie wreszcie utlenianie jest ukończone; niema już burzliwych procesów rozkładowych. Brak pożywki organicznej usuwa z widowni bakterje, a za to bardzo dobre warunki życiowe znajdują tutaj zielone rośliny (duża stosunkowo ilość pożywki azotowej nieorganicznej)

[1]) Kolkwitz — Pflanzenphysiologie.

i zwierzęta. Ta strefa należy już do wody czystej. Dla każdej strefy będą charakterystyczne pewne ustroje i to nam daje możność, przy zastosowaniu analizy biologicznej, rozstrzygnięcia, w jakim stanie znajduje się woda badana, t. j. który z procesów oczyszczających już przeszła.

Tak w ogólnych zarysach wygląda proces samooczyszczania wody w naturze. Cała ilość zanieczyszczeń organicznych dzięki równoległej pracy różnorodnych organizmów w rezultacie przeszła w substancję roślinną, względnie w ciało zwierzęce; resztki nieskonsumowane występują już tylko jako produkty ostatecznego utlenienia, a więc węgiel organiczny przetworzył się w CO_2, azot w azotany, S w siarczany, fosfór w fosforany.

Jednakże te procesy, np. w rzekach, rozciągają się na znaczne długości, powodując rozmaite przykre następstwa (nieprzyjemne zapachy, ujemny wpływ na ogólną higjenę, niszczenie ryb, czynią wodę niezdatną do wielu zapotrzebowań). Dążeniem więc nowoczesnej higjeny jest uprzednie oczyszczenie brudnej wody w odpowiednich urządzeniach, a dopiero późniejsze wprowadzenie do rzeki, względnie do innego naturalnego odbieralnika.

Próbne urządzenia do opracowania lokalnie najlepszych warunków oczyszczania ścieków (zależnie od lokalnych właściwości sposoby takie będą się od miejsca do miejsca zmieniać) posiada właśnie Doświadczalna Stacja na Marymoncie w Warszawie.

Jako pierwszy wymienię tutaj *filtr biologiczny kropelkowy* (p. rys. 48). Ścieki miejskie przechodzą najpierw przez osadniki, w których osiada większość ciał zawieszonych w ściekach (około 60%), następnie płyną rurą na właściwy filtr.

Filtr ma kształt stożka ściętego; wypełniony jest wewnątrz tłuczniem kamiennym, a ściany zewnętrzne z cegły mają za zadanie jedynie utrzymanie materjału, wypełniającego filtr; dla dostępu powietrza znajdują się w nich liczne otwory. Do równomiernego rozprowadzenia ścieków po masie filtrującej służy koło Segner'a. Ścieki spływają z góry na dół w formie kropelek po kamieniach (stąd nazwa filtru), mieszają się przytem z powietrzem (duża powierzchnia zetknięcia) i wreszcie oczyszczone spływają rowkami na filtr piaskowy, który ma za zadanie resztę jeszcze zawiesin usunąć. Na kamieniach tworzy się z czasem powłoka śluzowata, bogata w liczne bakterje, które powodują szybkie utlenienie ciał organicznych; występuje tutaj np. Bacterium nitrobacter, powodujący utlenienie nieorganicznych związków amonowych do azotanów.

W podanej tablicy (str. 325) umieszczone są wyniki, otrzymane przez Doświadczalną Stację na tym filtrze. Wyniki te dotyczą *dwóch* analiz, przeprowadzonych w odstępie mniej więcej tygodnia (filtr był oczywiście stale czynny).

Widzimy tutaj przedewszystkiem zmniejszenie się utlenialności (która jest miarą do pewnego stopnia ilości ciał organicznych) po przejściu wody przez filtr prawie do 25% pierwotnej wartości. W parze z tem idzie spadek biochemicznego zapotrzebowania tlenu; po przejściu przez filtr zapotrzebowanie to wynosiło np. przy pierwszej analizie 12.5%, przy drugiej zaledwie 7% pierwotnego. Charakterystycznym dla filtrów biologicznych jest wzrost azotu azotanowego, a spadek amonjakalnego (dowód przebiegających w filtrze procesów utleniających). Woda taka po przejściu jeszcze przez filtr piaskowy (aby usunąć zawiesinę) może być już wpuszczona do każdego naturalnego zbiornika wodnego bez obawy o jakieś przykre następstwa.

Obok filtrów kropelkowych znajdują się jeszcze na Stacji *filtry biologiczne zalewane*. Zasadnicza różnica polega na tem, że filtry ostatniego

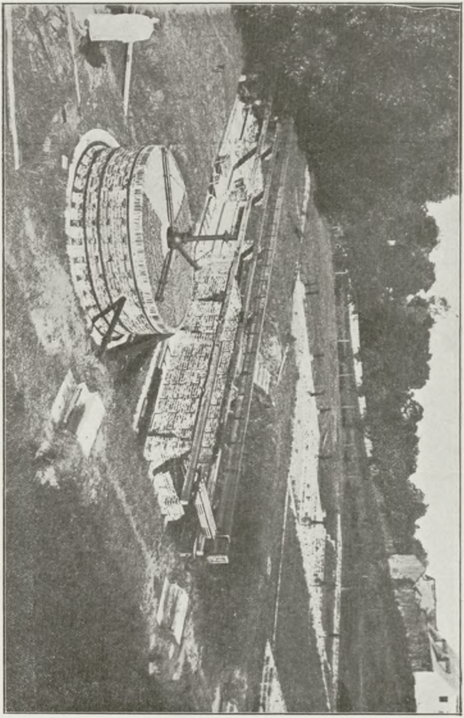
Wyniki podane w *mg/l*		Ścieki		Ścieki	
		wchodzące na filtr	wychodzące z filtru	wchodzące na filtr	wychodzące z filtru
N azotynowy		0,6	1,15	0,65	1,0
N azotanowy		0,8	14,0	0,2	9,0
Zawiesiny	strata przy żarzeniu	241	—	134	236
	pozost. po żarzeniu	75	—	293	45
	ogólna ilość	316	—	427	281
Części rozpuszczone	strata przy żarzeniu	551	195	207	381
	pozost. po żarzeniu	498	582	554	376
	ogólna ilość	1 049	777	761	757
Sucha pozostałość (110° C)		1 365	808	1 188	1 038
N amonjakalny		46	16	55	14
N białkowy		17	5	15	6
Cl		172	137	190	145
Utlenialność ($KMnO_4$)		214,6	66,2	200,1	52,4
Biochemiczne zapotrzebow. tlenu		160	20	304	24

typu napełnia się zupełnie ściekami; po pewnym czasie pozostawania ich we filtrze odpuszcza się je, filtr pozostaje pusty, nabiera powietrza i dalej zachodzą w nim procesy utleniania zatrzymanej substancji organiczną. Naogół filtry drugiego rodzaju są mniej ekonomiczne i do oczyszczania ścieków miejskich dzisiaj już bardzo rzadko używane.

Najnowsze urządzenia, służące do oczyszczania ścieków, polegają na zastosowaniu *„czynnego osadu"*. Woda zanieczyszczona płynie korytem odpowiedniej długości, a osad w niej zawieszony jest miejscem, na którem bujnie się rozwijają organizmy, powodujące oczyszczanie wody. Aby ten osad utrzymać w ciągłym ruchu (chodzi tutaj o możliwie największą częstość spotykania się osadu z rozlicznemi punktami ścieków), aby następnie także doprowadzić dostateczne ilości powietrza, stosuje się w praktyce dwa sposoby: albo wdmuchuje się powietrze do ścieków, albo w przepływające ścieki zanurza się częściowo koła, zaopatrzone w rodzaj ramion; przy obrocie kół następuje niejako wymieszanie wody z powietrzem. Próbne urządzenie ostatniego systemu (Sheffield) znajduje się właśnie na Stacji. Badanie oczyszczenia ścieków tym sposobem jeszcze nie jest ukończone.

W przygotowaniu jest puszczenie w ruch *aerofiltru Stroganowa*, opracowanego w Moskiewskiej Stacji Doświadczalnej. Zasada jest podobna jak przy filtrze kropelkowym, tylko dla przyśpieszenia procesu wdmuchuje się do wnętrza powietrze; w związku z tem płaszcz, otaczający materjał wypełniający filtr, jest zupełnie szczelny. Przed puszczeniem w ruch filtru przepuszcza się przez niego ścieki z czynnym osadem, otrzymanym osobno w odpowiedniem urządzeniu, aby zgóry już dać najkorzystniejsze warunki.

Prowadzi się też próby w kierunku oczyszczania ścieków przy pomocy *stawów rybnych*. W tym celu założono na Stacji dwa małe stawki, pierwszy



Rys. 48. Filtr biologiczny kropelkowy.

położony nieco wyżej od drugiego, aby woda mogła swobodnie spływać. Do pierwszego doprowadza się ścieki, przechodzą one tutaj pierwsze stadja procesów samooczyszczających; wytwarza się dużo organizmów zwierzęcych, które są znakomitym materjałem odżywczym dla ryb i wtedy dopiero wypuszcza się stąd wodę do drugiego stawku, rozcieńczając ją czystą wodą (wskutek jeszcze dość dużej ilości substancji organicznej mogłoby powstać niebezpieczeństwo silnego zmniejszenia ilości tlenu, potrzebnego koniecznie dla życia ryb, a przez dodatek czystej wody wprowadza się właśnie pewien zapas tlenu); ryby, żyjące w drugim stawku, pożerają drobne zwierzątka, które się rozmnożyły w pierwszym, przyczyniając się w ten sposób do dalszego oczyszczenia wody; takie postępowanie ma duże widoki szerokiego zastosowania (w ten sposób czyści wody w dużych stawach Monachjum), ponieważ jest ono ekonomicznie najbardziej wskazane. Koszty założenia instalacji zwracają się częściowo dzięki zwiększonej ilości ryb.

Naturalnie, że przy prowadzeniu tych wszystkich procesów konieczna jest ciągła kontrola chemiczna, bakterjologiczna i biologiczna.

Przy Stacji istnieje więc także laboratorjum, w którem codziennie przeprowadza się analizy nietylko z różnych oczyszczających modeli Stacji, ale prowadzi się także stałe badanie samych ścieków. Przy mnóstwie oznaczeń, które musi się codziennie wykonywać, okazało się celowem zastosowanie amerykańskich metod analizy wody, które odznaczają się szybkością i praktycznością (wprowadził je na Stację kierownik jej p. Inż. H. Przyłęcki) i dzięki temu znacznie ułatwiają pracę.

Chciałbym jeszcze na tem miejscu złożyć najserdeczniejsze podziękowania p. Inż. H. Przyłęckiemu za nadzwyczajnie chętne i wyczerpujące informacje o pracach Stacji i za dużo cennych wskazówek.

STRESZCZENIE.

Autor opisuje urządzenia, posiadane przez Stację doświadczalną oczyszczania ścieków miejskich w Warszawie, służące do celów badawczych, mianowicie: filtr biologiczny kropelkowy (Rys. 48), filtry biologiczne zalewane, urządzenia do oczyszczania ścieków metodą „czynnego osadu", aerofiltr Stroganowa, pomocnicze „stawy rybne".

Ingénieur F. POLAK.

La Station Expérimentale pour l'épuration des eaux sales de la ville de Varsovie.

Résumé.

L'auteur décrit les installations qui servent à des buts d'expériences et de recherches et qui appartiennent à la Station Expérimentale pour l'épuration des eaux sales de la ville de Varsovie. Ces installations sont: un filtre biologique à arrosage (Fig 48), des filtres biologiques de submersion, des installations pour l'épuration des eaux sales par le procédé du „dépôt actif", un aérofiltre Stroganoff, des étangs auxiliaires à poissons.

XXX

Inż. Dr. F. POLAK.

Wody brudne cukrownicze i ich oczyszczanie podczas kampanji r. 1929/30.*)

Od r. 1929 istnieje przy Centr. Labor. Cukrown. nowy dział, którego głównym celem jest zbadanie i opracowanie najlepszych metod oczyszczania wód brudnych cukrowniczych. Sprawa ta przedstawia dla cukrownictwa znaczenie z dwóch względów. W miarę wzrostu gęstości zaludnienia konieczną wprost będzie rzeczą ograniczenie zarówno jakości, jak i ilości zanieczyszczeń, wprowadzanych do rzek, jezior, stawów i t. p.; problem ten będzie się stawał z roku na rok coraz aktualniejszy. Pierwszym przebłyskiem tego prądu może być chociaż dodatek do Ustawy wodnej, wydany przez M. S. W. dnia 12.VI. 1930 r., a określający — według tytułu „Tymczasowe normy, którym winny odpowiadać ścieki i wody zanieczyszczone, nadające się do bezpośredniego wpuszczenia do naturalnych zbiorników wody". Ten dodatek do Ustawy może zawierać pewne niebezpieczeństwa dla cukrownictwa, które powinno ze swej strony wysuwać niektóre zastrzeżenia, względnie dążyć do dokładniejszego sprecyzowania niejasnych punktów.

Z drugiej strony problem oczyszczania wód cukrowniczych posiada dla cukrownictwa i z tego powodu swoją wartość, że mamy fabryki cierpiące na brak wody, co specjalnie daje się odczuwać w latach ubogich w opady atmosferyczne. Tutaj najracjonalniejszem rozwiązaniem jest możność zawracania wód brudnych oczyszczonych zpowrotem na warsztat fabryczny. Odpadają też wtedy automatycznie i trudności, związane zawsze z oczyszczaniem większych ilości wód brudnych.

---

*) Gaz. Cukr., 68, 1931 r., str. 337.

Chcąc zająć pewne stanowisko wobec kwestji oczyszczania wód brudnych, chcąc tę sprawę naprzód posunąć, musi się przedewszystkiem posiadać bogaty materjał informacyjny, zebrany w wielu warsztatach, musi się znać skład chemiczny rozmaitego gatunku wód odpływowych, musi się poznać zmiany, jakie zachodzą w wodach w najrozmaitszych warunkach postępowania, jednem słowem, musi się stworzyć dokładny obraz odcinka wodnego fabryki. Należy zaznaczyć, że zasadniczo bardzo mało wiemy o wodach ściekowych cukrowniczych z polskich cukrowni. Literatura z tego zakresu jest bardzo szczupła, przeważnie przestarzała, dlatego też pracę badawczą i równocześnie konstrukcyjną należało zacząć od samego początku. Niech mi wolno będzie wyrazić przekonanie, że praca ta przyniesie dla cukrownictwa nietylko pożytek, o którym na początku wspominam, ale może także wyjaśni pewne rzeczy, bezpośrednio interesujące wnętrze fabryki, będziemy bowiem mieli w tym przypadku spojrzenie na cukrownictwo od strony, która naogół tylko nieznacznie była uwzględniana.

W czasie kampanji 1929/30 r. zwiedzono 9 cukrowni, znajdujących się w rozmaitych okolicach Polski, poddano tam na miejscu badaniu różne gatunki wody odpływowej i starano się, o ile to tylko było w możliwości, o zapoznanie się z głównemi charakterystycznemi zmianami, jakim wody cukrownicze mogą podlegać, przy najrozmaitszem ich traktowaniu. Oprócz tego dla zgłębienia procesów, zachodzących przy specjalnem oczyszczaniu wody dyfuzyjnej pobrano po kilka prób w cukrowniach „Witaszyce" i „Gniezno". Stosuje się w tych cukrowniach swoiste sposoby oczyszczania wody dyfuzyjnej i prasowej, o których dalej obszerniej opowiem. Analiza prób wody tam pobranej miała na celu zbadanie przemian, jakim podlegają najgłówniejsze składniki przy przechodzeniu wody przez poszczególne stacje oczyszczające, a przedewszystkiem ustalenie ostatecznego efektu oczyszczania; cel ten można było osiągnąć tylko przez dokładne badania w Centr. Lab. Cukr.

Analityczne badania na miejscu musiały mieć, z natury rzeczy, na samym początku, charakter głównie orjentacyjny. Ograniczono się tutaj do oznaczania t. zw. utlenialności wody, czyli zapotrzebowania nadmanganianu potasowego i stężenia jonów wodorowych czyli *pH*.

Utlenialność wody daje nam bardzo cenne wskazówki przy porównywaniu wód tego samego rodzaju, t. zn. zawierających prawie te same substancje rozpuszczone, np. próby wody dyfuzyjnej; jeżeli jakaś woda posiada dwa razy wyższą utlenialność, niż inna woda tego samego rodzaju, to w takim razie możemy powiedzieć z dużem przybliżeniem, że woda pierwsza zawiera dwa razy tyle substancyj organicznych, co druga.

Stężenie jonów wodorowych znowu posiada w przypadku wód cukrowniczych pierwszorzędne znaczenie; wszak mamy w takich wodach do czynienia z cukrem, którego rozkład daje w rezultacie przedewszystkiem kwasy, a więc związki silnie działające na stężenie jonów wodorowych, powodujące znaczniejsze lub słabsze obniżenie wartości *pH*, zależnie od ilości utworzonego kwasu.

Wody brudne cukrownicze można podzielić na trzy główne kategorje, zależnie od ich pochodzenia. Na pierwszem miejscu należy tutaj umieścić wody dyfuzyjne i wody z pras wysłodkowych: są to wody najbardziej zanieczyszczone. Następne z kolei miejsce zajmują wody spławiakowe

i z płóczki buraczanej, a więc wody, które spotykają się tylko z całemi burakami; pod względem ilości rozpuszczonej substancji organicznej są one znacznie mniej zanieczyszczone, niż wody dyfuzyjne. Na trzeciem miejscu wreszcie można postawić wody ze skraplacza barometrycznego.

Wody dyfuzyjne.

TABLICA I.

Cukrownia	Utlenialność *mg* $KMnO_4/l$ wody dyfuzyjnej	Utlenialność wody dyfuz. zmieszanej z błotem defekacyjnem	*pH* samej wody dyfuzyjnej
A	8375,6; 4993,7		6,2; 5,8
B	4092,9; 6542,4	7806,7; 13796	6,9; —;
	2970,9; 3176,4		7,2; 6,4
C	12423,0		5,9
D	3128,9; 4258,9		6,9; 5,9
F	4077,2; 4266,8		6,2; 6,1
G		13590,6	
I	6700,5		6,6

Tablica I przedstawia nam wartości na utlenialność i *pH* wód dyfuzyjnych z rozmaitych cukrowni. Z wyjątkiem cukrowni „C" znalezione wartości na utlenialność nie odbiegają zbytnio od średniej ± 4000 *mg* $KMnO_4/l$. Wyższa liczba dla cukrowni „C" tłumaczy się jednak bardzo prosto w ten sposób, że wodę dyfuzyjną zawraca się w tej cukrowni częściowo zpowrotem do dyfuzji; oczywiście, że wskutek tego woda dyfuzyjna, wychodząca z fabryki, zawiera większą ilość substancyj organicznych. Oprócz tego widzimy, że nawet w tej samej cukrowni wartości na utlenialność ulegają zmianom i tak w cukrowni „B" najniższa wartość oznaczona wynosiła 2 970,9 *mg/l* najwyższa 6542 4; takie wahania są zupełnie zrozumiałe, bo i ilość cukru, znajdującego się w wodzie dyfuzyjnej, też się zmienia.

Można następnie stwierdzić, że *pH* wody dyfuzyjnej, bez żadnych domieszek, waha się w granicach od 5,9 do 7,2. Skrajne wartości są naogół rzadkie, raczej spotyka się 6,2 — 6,9, a więc wartości niezbyt odległe od punktu neutralnego.

Na specjalną uwagę zasługuje woda dyfuzyjna mieszana z błotem defekacyjnem. Na dziewięć przeze mnie zwiedzonych cukrowni w 4 jest stosowany taki właśnie sposób, aby błoto defekacyjne wytransportować poza fabrykę. W dwóch jednak tylko cukrowniach całą ilość wody dyfuzyjnej używa się do tego celu, w innych pewną tylko część miesza się z błotem defekacyjnem, a resztę odprowadza się osobno. Skonstatowano, że reakcja takiej mieszaniny jest wybitnie alkaliczna; *pH* wynosi więcej niż 9,6. Jeżeli teraz próbie pobranej pozwolimy osiąść, a w górnym płynie oznaczymy utlenialność, to stwierdzimy bardzo silny wzrost utlenialności; o ile w przeważających wypadkach wartości na utlenialność wody

dyfuzyjnej wynoszą średnio około 4000 *mg* $KMnO_4/l$, to po dodaniu błota defekacyjnego obserwujemy wzrost aż do 13 000 *mg/l*. Duży wzrost utlenialności, wywołany dodatkiem błota defekacyjnego, musimy w ten sposób tłumaczyć, że woda ługuje z błota sok tamże pozostały, niecałkowicie usunięty, co oczywiście powoduje wzrost substancji organicznej. Z punktu widzenia większej lub mniejszej łatwości oczyszczenia wody dyfuzyjnej możemy powiedzieć, że dodatek błota defekacyjnego znacznie utrudnia proces oczyszczania.

Dodatek błota defekacyjnego do wody dyfuzyjnej powoduje znaczne przyśpieszenie rozkładu cukru do kwasów; ten proces, jak to później zobaczymy, jest pierwszym zasadniczym elementem najnowszych sposobów oczyszczania wody dyfuzyjnej. W cukrowni „G", gdzie jest właśnie wprowadzone mieszanie błota defekacyjnego z wodą dyfuzyjną, znajdują się w pobliżu fabryki odstojniki, do których taką mieszaninę się pompuje; w przeciągu już kilku godzin następuje osadzenie głównej masy zawiesiny i woda, wylewająca się górnym przelewem z tych odstojników, jest już tylko słabo mętna. Woda wchodząca do odstojników zużywała 13 590,6 *mg* $KMnO_4/l$; wylewająca się stamtąd, przyczem według przybliżonej oceny mogła tam przebywać ± 6 — 8 godzin, zużywała już tylko 2939,4 *mg* $KMnO_4/l$, a *pH* spadło do 6,3. Temperatura wody wlewającej się do odstojników wynosiła 33°C. Obserwujemy więc w tym przypadku szybki i znaczny spadek utlenialności; spadek ten jest wywołany przedewszystkiem rozkładem cukru do kwasów, o czem świadczy chociażby znaczne obniżenie się *pH* z wartości wyższej, niż 9,6 aż do lekko kwaśnej reakcji 6,3. W Witaszycach albo Gnieźnie proces fermentacji kwaśnej wymaga, przy lepszych nawet warunkach, bo przy niższej początkowej utlenialności, znacznie dłuższego czasu, conajmniej około 40 godzin, podczas gdy dodatek błota defekacyjnego obniża ten czas do 6 — 8 godz. Jeżeli chodzi o nowe metody oczyszczania wody dyfuzyjnej, przy których zawsze na początku umieszczamy proces kwaśnienia, to skrócenie czasu tego procesu praktycznie zaznacza się w ten sposób, że staw służący do przeprowadzenia fermentacji kwaśnej może być znacznie mniejszy. Czemu zawdzięczamy teraz przyśpieszenie fermentacji, jakiemu składnikowi błota defekacyjnego? Na to pytanie możemy z całą pewnością odpowiedzieć, że pierwszorzędną rolę tutaj odgrywa węglan wapnia błota defekacyjnego. On powoduje automatyczne zobojętnienie tworzących się kwasów, usuwa więc ich szkodliwe działanie, zamieniając wolne kwasy na sole. Pożytecznym więc składnikiem błota jest jedynie węglan wapnia; wszystkie inne domieszki są szkodliwe, powodujące tylko zanieczyszczenie wody. Praktyczne więc rozwiązanie sprawy, mające za cel przyśpieszenie fermentacji kwaśnej, będzie się opierać na dodatku do wody dyfuzyjnej węglanu wapnia w formie możliwie najbardziej rozpylonej, ale bez całego balastu substancyj organicznych, znajdujących się w błocie defekacyjnem. Możnaby to było osiągnąć np. przez dodawanie wysoko procentowego wapniaka doskonale zmielonego.

Zgóry można przewidzieć, że dodawanie wapna palonego wprost do wody dyfuzyjnej nie dałoby dobrych wyników, a to wskutek tego, że trzebaby go było dość dużo dodać, aby później otrzymać całkowite zobojętnienie kwasów, tworzących się z cukru; wielki jednak dodatek wapna do wody niezawierającej jeszcze żadnych kwasów, względnie tylko nieznaczną ich ilość, spowodowałby takie podniesienie *pH*, że z pewnością o żadnym procesie biologicznym nie byłoby mowy.

Wody spławiakowe.

TABLICA II.

Cukrownia	Woda wchodząca na spławy		Woda spławiakowa przed wejściem na osadniki		Woda spławiakowa po przejściu przez osadniki	
	utlenialność $mg\ KMnO_4/l$	*pH*	utlenialność $mg\ KMnO_4/l$	*pH*	utlenialność $mg\ KMnO_4/l$	*pH*
A	—	—	493,0	7,7	290,8	6,3
B	123,3	6,9	284,5; 237,0	7,5; 7,0	268,7; 154,2	6,4; 6,3
C	—	—	4070,9	5,7	3350,2	4,5
D	723,8	7,6	960,8	7,6	—	—
E	336,6	6,9	470,9	8,2	252,1	7,2
G	—	—	263,1	9,4	158,7	6,8
I	—	—	387,6	7,1	—	—

Tablica II podaje nam wartości na utlenialność i *pH* dla wód spławiakowych w różnych cukrowniach, w rozmaitych punktach, a więc przed wejściem na spławiaki, po przejściu przez spławiak a przed osadnikami, a następnie w ostatniej kolumnie—wartości po przejściu przez osadniki. Ogólnie można powiedzieć, że w normalnych warunkach utlenialności wody spławiakowej przed osadnikami wahają się w granicach od 300 — 500 $mg\ KMnO_4/l$. W dwóch tylko przypadkach osiągają wyższe wartości i to w cukrowni „C" i „D"; tak w jednej, jak i w drugiej cukrowni wzrost ten jest wywołany częściowem użyciem na spławiaki wody dyfuzyjnej. Można następnie zauważyć, że woda spełniając swoją funkcję transportowania buraków zwiększa utlenialność mniej więcej o 150 — 200 $mg\ KMnO_4/l$ (różnica między drugą a pierwszą kolumną). We wszystkich przypadkach obserwuje się obniżenie *pH* dla wody wychodzącej z odstojników w porównaniu z wodą wchodzącą. I tutaj więc spotykamy się z rozkładem cukru do kwasów, chociaż nie tak intensywnym, jak przy wodzie dyfuzyjnej. Proces kwaśnienia wody brudnej cukrowniczej jest zupełnie ogólnem zjawiskiem i bardzo charakterystycznem.

Wody spławiakowe po przejściu przez osadniki, albo wracają znowu do takiej samej pracy, albo są wypuszczane do naturalnych odbieralników. W tym ostatnim przypadku należy się jednak liczyć z ich wpływem na florę i faunę odbieralnika; wielkość zmian tutaj zachodzących jest ściśle zależna od stopnia rozcieńczenia wody spławiakowej wodą czystą. Wody spławiakowe nie są bynajmniej zupełnie nieszkodliwe. Przedewszystkiem jest ich znacznie więcej, niż wody dyfuzyjnej, czyli nie jest tak łatwo je usunąć bez żadnych ujemnych wpływów. Coprawda utlenialność ich jest około 10 razy mniejsza, niż wody dyfuzyjnej, ale można z drugiej strony śmiało liczyć, że jest ich — 3 — 4 razy więcej, niż wody dyfuzyjnej. Duża ich ilość, a równocześnie znaczne rozcieńczenie substancji organicznej utrudniają aż do niemożliwości próby oczyszczania biologicznego. Ten drugi powód wydaje się nieco paradoksalny, ale jednak ma swoje znaczenie. Nie można bowiem racjonalnie przeprowadzić fermentacji kwaśnej, czyli rozkładu cukru, za mało jest tego związku w tym rodzaju wody, aby bakterje mogły się silnie rozwinąć; naogół mamy tutaj

niższe temperatury, możność łatwiejszego stygnięcia, a to wszystko ujemnie działa na ten proces biologiczny.

Jedna z cukrowni wybudowała dużym nakładem pracy i kosztów bardzo wielkie osadniki dla wody spławiakowej; poza temi osadnikami umieszczono jeszcze filtr żużlowy, przez który sączy się woda wychodząca z osadników. Stworzono jednem słowem najlepsze warunki dla oczyszczania wody. Mimo to efekt końcowy nie jest wcale lepszy, niż przy znacznie nawet mniejszych osadnikach; mówię tu o efekcie chemicznym, a nie o mechanicznym, bo możliwe, że duże osadniki i następnie żużel dają w rezultacie wodę, zawierającą mniej najdrobniejszej zawiesiny. Woda z osadników wpada do rzeki i tutaj chociaż utlenialność jest nieznaczna wynosi zaledwie 38,8 *mg* $KMnO_4/l$, chociaż rozcieńczenie czystą wodą jest dość silne, bo wynosi 6—7, to jednak możemy stwierdzić bardzo duży rozwój bakteryj, co jest dowodem, że woda taka zawiera jeszcze sporo substancyj, nadających się na pokarm dla tych drobnoustrojów.

Tam, gdzie wody spławiakowe są stale zawracane, występuje prawie zawsze w odstojnikach gnicie. Objawia się ono silnym zapachem siarkowodoru i jeżeli takiej wody używa się np. na płóczkę buraczaną, natężenie zapachu i koncentracja siarkowodoru mogą być tak silne, że wywołują wprost choroby u robotników, pracujących na takiej stacji. W tak pracujących odstojnikach mamy bardzo korzystne warunki do powstania gnicia. Muł, błoto, gromadzące się w odstojnikach, są świetnem środowiskiem dla bakteryj gnilnych; woda ustawicznie zawracana staje się coraz brudniejsza, koncentracja siarkowodoru wzrasta, względnie też także koncentracja związków, z których może się tworzyć siarkowodór. Nie mamy tu tego potężnego hamulca, jaki występuje przy wodach dyfuzyjnych, a mianowicie mocnego wzrostu kwasowości. Reakcja wody nie oddala się zbytnio od punktu neutralności, jednem słowem, istnieją wszystkie warunki, aby fermentacja gnilna mogła żywo przebiegać. W tym przypadku, chcąc uniknąć tych nieprzyjemnych i szkodliwych dla zdrowia zapachów, powinno się stosować c h l o r o w a n i e wody, jako jedyne pewne lekarstwo.

Wody ze skraplacza barometrycznego.

Utlenialność wód ze skraplacza barometrycznego, waha się w granicach od 50 — 100 *mg* $KMnO_4/l$, *pH* zato jest naogół wysokie, powyżej punktu neutralnego. Przy przejściu wody przez skraplacz następuje podniesienie utlenialności zaledwie o $\pm$ 10 — 20 *mg/l*; widzimy więc, że o utlenialności wody wychodzącej ze skraplacza decyduje jakość wody użytej na skraplacz. Są więc do pomyślenia i wyższe wartości na utlenialność wody ze skraplacza, przy użyciu na skraplacz wody bardziej brudnej.

W jednej z cukrowni, gdzie woda ze skraplacza posiadała utlenialność 45 *mg/l*, zauważono w płytkich rowach, służących do chłodzenia wody, silny rozwój grzybni na dnie i bokach rowów. Nawet więc wody ze skraplacza barometrycznego mogą mieć w niekorzystnych warunkach wpływ na florę w odbieralnikach naturalnych np. przy bardzo niewielkiem rozcieńczeniu wodą czystą.

Wody czyste.

Co się tyczy wód czystych, pobieranych przez fabrykę z rzek, stawów, jezior, to utlenialności wahają się w granicach od 10 — 30 *mg* $KMnO_4/l$, naogół jednak wynoszą raczej około 10 *mg/l*; *pH* zaś dla takich wód zna-

leziono w granicach od 7,8 — 8,2; najczęściej spotykamy wodę o pH = 8,2. Pod wodą czystą rozumiem wodę wprowadzoną z zewnątrz do fabryki z naturalnych zbiorników wodnych, które jednakże powyżej miejsca pobierania wody czystej nie mają żadnego dopływu brudnej wody z cukrowni.

W ten sposób przeszliśmy kolejno wszystkie najgłówniejsze rodzaje wód brudnych cukrowniczych. Własności ich zmieniają się w szerokich granicach, ale można powiedzieć, że dużą orjentację co do ich szkodliwości dają liczby znalezione dla utlenialności. Woda dyfuzyjna z utlenialnością średnią 4 000 *mg/l* jest najbardziej zanieczyszczona, potem idzie woda spławiakowa z utlenialnością około 400 *mg/l*, a wreszcie woda ze skraplacza barometrycznego z utlen. 50 — 100 *mg/l*.

Jak już wyżej zaznaczyłem, w Polsce pracują obecnie dwoma systemami biologicznego oczyszczania wody dyfuzyjnej. Będzie rzeczą ciekawą poznać urządzenia, warunki pracy i wyniki, osiągane przy tych sposobach.

Oczyszczanie wody dyfuzyjnej w Witaszycach i Gnieźnie.

W krótkości należy najpierw omówić najgłówniejsze cechy systemu fermentacyjno-gnilnego[1]) po raz pierwszy zastosowanego przez Nolte'go w cukrowni Salzwedel, a obecnie wprowadzonego w Witaszycach oraz systemu Dyr. T. Śliwińskiego, według którego pracuje się w cukrowni w Gnieźnie. Wspólnem dla obu postępowań jest przedewszystkiem t. zw. ukwaszenie wody dyfuzyjnej; przy procesie tym następuje rozkład cukru do kwasów, przeważnie masłowego i octowego; obok tych produktów, które pozostają w wodzie, rozkład kwaśny cukru daje równocześnie duże ilości gazów, bezwodnika węglowego i wodoru, typowych dla fermentacji masłowej; te związki ulatniają się i w ten sposób pewien procent cukru usuwa się z wody zupełnie bez żadnej pozostałości. Badania wykazały, że przy racjonalnem oczyszczaniu wody dyfuzyjnej właśnie proces rozkładu cukru musi być najpierw uskuteczniony.

Dalsze postępowania są przy obu systemach już różne. Nolte po ukwaszeniu wody zobojętnia ją mlekiem wapiennem i stara się następnie wywołać fermentację gnilną; u Śliwińskiego wodę, która już przeszła proces kwaśnienia, ochładza się, przeprowadza się przez pola irygacyjne dwukrotnie, przyczem drugie z kolei pola są nawiezione wapnem, a więc zobojętnianie wody odbywa się w samej ziemi.

Jak każda ze stacyj systemu Noltego, względnie Śliwińskiego pracuje, omówię nieco obszerniej, na podstawie przeprowadzonych analiz.

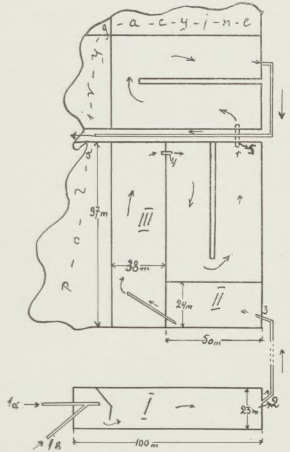
1. System fermentacyjno-gnilny, Noltego, stosowany w Witaszycach.

Cukrownia w Witaszycach przerabiała w r. 29/30 średnio — 20 000 *q* buraków na dobę; stąd ilość wody dyfuzyjnej łącznie z wodą z pras wysłodkowych wynosiła ∼ 4 000 m^3 na dobę; do tego jeszcze dochodziła woda, służąca do transportowania wysłodków; sumaryczną ilość wody, poddawanej oczyszczaniu, można określić na 5 000 — 6 000 m^3 na dobę.

[1]) Gaz. Cukr. 65, 1929 r., str. 483 oraz Prace niniejsze XXVIII.

Rys. 49 daje nam obraz urządzeń znajdujących się w Witaszycach, a potrzebnych dla przeprowadzenia oczyszczenia wody dyfuzyjnej systemem Noltego.

Wodę dyfuzyjną wraz z wodą, która transportowała wysłodki, pompuje się do pierwszego, głębokiego stawu o pojemności ± 5 000 m^3. Cyfry „1a" i „1b" wykazują nam miejsce pobrania prób obu gatunków wody. Ten pierwszy staw ma za zadanie przeprowadzić właśnie kwaśną fermentację czyli rozkład cukru do kwasów organicznych i produktów gazowych.



Rys. 49. Plan urządzeń oczyszczających w cukrowni „Witaszyce".

Bardzo ważną rzeczą jest, aby woda dyfuzyjna nie miała zbyt niskiej temperatury; optymalna ciepłota wynosi 35 — 45°C. Woda w stawie pierwszym przebywa około 20 — 30 godzin, zależnie od sumarycznej ilości wody odprowadzanej z fabryki. W czasie pobierania prób czas ten zbliżał się do 30 godz. Pomimo stosunkowo długiego pobytu w stawie pierwszym, nie osiągnięto jeszcze kompletnego rozkładu cukru. Proces kwaśnienia, pomimo dość wysokiej temperatury, nie przebiega zbyt szybko.

Należałoby liczyć, że objętość stawu powinna tyle wynosić, aby przy największem odprowadzeniu wody, czas jej przebywania w stawie wynosił około 40 godz. Zaprojektowana więc wielkość stawu w Witaszycach okazała się w praktyce nieco za mała.

Ze stawu pierwszego woda płynie rynną drewnianą do stawu drugiego. Cyfra „2" wskazuje nam miejsce pobrania próby wody w tem miejscu. Wygląd zewnętrzny wody wykazuje wyraźnie, że staw pierwszy działa równocześnie jako osadnik; brak już teraz najgrubszej zawiesiny. W przelewie między stawem pierwszym a drugim dodaje się do rynny mleka wapiennego. W miejscu zaznaczonem cyfrą „3" pobrano próbę wody, zadanej już mlekiem wapiennem i dokładnie z niem wymieszanej. Celem wymieszania mleka wapiennego z wodą dyfuzyjną znajdują się w rynnie odpowiednie przegródki; długość zaś rynny wynosi 100 *m*.

Według wskazówek projektodawców powinno się dodawać tyle wapna, aby *pH* wynosiło 7,4 — 7,8; praktycznie woda, wymieszana z wapnem, powinna się zacząć barwić z fenoloftaleiną; ta ostatnia wskazówka jest w pewnej sprzeczności z pierwszą, ponieważ fenoloftaleina zaczyna się barwić w roztworach, posiadających *pH* = 8 — 8,5. Podczas kampanji 29/30 r. problem uregulowania dodatku wapna w Witaszycach nie był jeszcze należycie rozwiązany; raz dodawano wapna w takiej ilości, że *pH* wynosiło przeszło 9,6, a więc już według tablic Tödt'a nie dało się dokładnie jego wartości określić; czasami znowu z powodu pewnych przeszkód natury technicznej wogóle wapna się nie dodawało. Próby zostały pobrane podczas dodawania za wielkiej ilości wapna.

Woda wymieszana z wapnem wpada do stawu drugiego o objętości ± 2 000 m^3; ten drugi staw ma spełniać funkcję osadnika dla osadu wytrącanego wapnem. Ponieważ z reguły prawie dodawano poprzednio za dużo wapna, więc w okresie pobierania prób, już pod koniec kampanji — mniej więcej po 70 dniach pracy — staw był całkowicie wypełniony osadem tak, że woda razem z wapnem, względnie osadem wapiennym płynęła górą, wyżłobionemi w osadzie korytami, wprost do następnego stawu. Staw drugi oczywiście w tych warunkach nie spełniał prawie zupełnie swojej funkcji.

Jakie działanie ma wapno? Spełnia ono dwa zadania równocześnie. Po pierwsze chemiczne: zobojętnia kwasy wytworzone w stawie pierwszym i w ten sposób umożliwia dalsze procesy biologiczne, mające się odbywać w stawie trzecim. Po drugie wywiera czysto mechaniczny wpływ; woda ze stawu pierwszego jest nasycona bezwodnikiem węglowym, dzięki odbywającym się tamże procesom fermentacyjnym. Naturalnie dodany wodorotlenek wapnia momentalnie reaguje z bezwodnikiem węglowym, dając osad $CaCO_3$. Osad ten bardzo szybko osiada, porywa z wody pozostałą jeszcze zawiesinę i daje w rezultacie wodę zupełnie przejrzystą, jasną, bez zabarwienia.

Woda ze stawu drugiego wlewa się do stawu trzeciego, największego, posiadającego objętość 5 600 m^3. Tutaj ma się odbywać proces gnicia, polegający na rozkładzie ciał o dużym ciężarze cząsteczkowym z powstaniem takich związków jak: siarkowodór, amonjak, metan, bezwodnik węglowy, woda it.p. Powinien tu się równocześnie odbywać rozkład soli wapniowych kwasów organicznych do CO_2. O ile o pierwszym elemencie całego schematu oczyszczania wody dyfuzyjnej systemem Noltego, t. zn. o fermentacji kwaśnej, można powiedzieć, że dobrze przebiega i wymaga, jeżeli chodzi o Witaszyce, tylko zwiększenia pierwszego stawu, to proces gnilny, mający przebiegać w stawie trzecim, znajduje się znacznie poniżej

tego poziomu, o jakim Nolte wspomina; ten fakt będzie można zresztą jeszcze lepiej skonstatować na podstawie wyników analizy. Możliwem jest, że ma na to wpływ nieukończony proces rozkładu cukru w pierwszym stawie i nieuregulowane dodawanie wapna. Woda, wychodząca ze stawu trzeciego, nie jest klarowna, posiada kolor ciemny od utworzonego podczas gnicia siarkowodoru, łączącego się z żelazem na siarczek żelaza. Cyfra „4" wskazuje nam miejsce, w którem została pobrana próba wody wychodzącej ze stawu trzeciego.

Po wyjściu ze stawu trzeciego woda idzie na pola chłodzące, które, jak to sama nazwa wskazuje, mają za zadanie wodę tylko ochłodzić. Właściwe oczyszczanie wody powinno się bowiem ukończyć już w stawie trzecim. Na skutek swego przeznaczenia, głębokość pól chłodzących jest już znacznie mniejsza; wynosi tylko 0,4 *m*, a zato powierzchnia osiąga 10 000 m^2; głębokość wszystkich poprzednich stawów wahała się około 2 *m*. Że proces w stawie trzecim nie jest zupełnie ukończony, świadczy chociażby to, że na wodzie na polach chłodzących widzimy w dalszym ciągu powłokę czarną, czyli zupełnie pewny dowód dalszego gnicia.

Ostatnim etapem, przez który przechodzi woda dyfuzyjna, są pola irygacyjne zdrenowane. Witaszyce posiadają $\sim$ 9 *ha* tych pól, ponieważ uprzednio cała ilość wody dyfuzyjnej bez żadnych wstępnych zabiegów odrazu tutaj przychodziła; pola irygacyjne były jedynym czynnikiem oczyszczającym. Według Noltego, przy jego sposobie postępowania, pola irygacyjne mają spełniać tylko pomocniczą rolę, mają jedynie za zadanie przefiltrować wodę. Jednakże tak w rzeczywistości nie jest; w ziemi odbywają się jeszcze procesy oczyszczające.

TABLICA III.

Próba	1a	1b	2	3	4	5	6
Temperatura .	44° C	31°	39,5		30°		
pH	6,2	7,0	4,6	> 9,6	6,15	6,95	6,2
Utlenialność *mg* $KMnO_4$/*l*.	9682,2	1565,8	2228,2	2187,1	449,7	455,7	189,0
Kwasy lotne obliczone jako kwas masłowy *mg/l* . .	2428,6	3090,3	4482,1	4422	6328,7	6667,5	3801,6
$Ca^{\cdot\cdot}$ *mg/l* . .	330,9	618,5	433,5	1296,6	1388,3	1516,6	772,7
$Mg^{\cdot\cdot}$ *mg/l* . .	52,5	33,8	46,2	1,1	39,15	45,0	29,0
Sucha pozostałość *mg/l* . .	6913,5	4315	3379	7248	7232	8081	4225
Ubytek przy prażeniu *mg/l*	5520	2300	1735	3728	3430	3675	1930
Zawiesina *mg/l*	1469,2	390	490	1079	326,8	177,5	162,5
Azot organiczny *mg/l* . .	41,9	19,3	27,6	14,5	17,2	16,9	10,1
Azot amonjakalny *mg/l* .	10,9	7,0	0,38	0,56	0,80	2,7	5,0

W Tabl. III mamy przedstawione wyniki analiz wód pobranych w Witaszycach w rozmaitych punktach całego planu oczyszczania wody dyfuzyjnej. Poza już wymienionemi próbami, mamy jeszcze próbę piątą i szóstą; piąta została pobrana przy wejściu wody na pole irygacyjne, a szósta, to jest już woda wracająca do fabryki, a więc po przejściu przez pole irygacyjne, ostatecznie oczyszczona.

Jak już wyżej zaznaczyłem, do stawu pierwszego wpływa zarówno właściwa woda dyfuzyjna — pr. 1a, jak też i woda służąca do transportowania wysłodków — pr. 1b. Skład więc zmieszanej wody wchodzącej do stawu będzie leżał między składem próby 1a i próby 1b. W przybliżeniu na każde 100 *l* wody 1b przychodziło 200 *l* wody 1a; stosunek 1:2. Na tej podstawie można obliczyć dla każdego składnika przybliżoną zawartość jego w wodzie wymieszanej, na podstawie znanej zawartości jego w obu próbach.

Pierwszy poziomy rząd Tabl. III podaje nam temperaturę wody, w miarę jak ona przechodzi kolejno przez różne fazy oczyszczające. Dopóki woda przebywa w stawach, a czas jej pobytu tamże można szacować na $\sim$ 50 — 60 godz., temp. tylko nieznacznie spada, mimo że w czasie pobierania prób temp. powietrza nie była wysoka; wynosiła 5°C. To bardzo pożądane zjawisko jest osiągnięte raz wskutek głębokości stawów, po drugie, dzięki tworzeniu się silnej powłoki na powierzchni wody, znakomicie izolującej. Powłoka ta tworzy się wskutek pienienia się wody; bańki gazu powstającego przy rozlicznych procesach biologicznych tutaj się odbywających, wytwarzają na powierzchni pianę, zawierającą w niemałych ilościach zawiesinę z wody; wskutek dalej zachodzącego procesu wysychania, względnie może swoistego ścinania piany wytwarza się na powierzchni gruba powłoka kilku centymetrów, dość spoista.

Należyty obraz zmian, zachodzących w stawie pierwszym, daje nam porównanie liczb kolumny 2 z średnią z liczb kolumny 1a i 1 b. Silny spadek *pH* i utlenialności oraz wzrost ilości kwasów lotnych są charakterystycznemi cechami dla stawu pierwszego. Są one wyraźnym dowodem odbywającego się procesu rozkładu cukru do kwasów i to przedewszystkiem lotnych. Należy jeszcze podkreślić, że ten proces następuje samoczynnie bez żadnych specjalnych zabiegów, li tylko przy zachowaniu korzystnych warunków, w tym przypadku specjalnie chodzi o temperaturę. Poza tem konstatujemy znaczne obniżenie się zawiesiny w wodzie 2 w stosunku do 1a i 1b; procentowo przeszło o 50% zmniejsza się ilość tejże w wodzie. Charakterystycznem jeszcze dla stawu pierwszego, względnie dla procesu tam się odbywającego, jest prawie zupełne zniknięcie amonjaku.

Próba 3 w porównaniu z 2-gą pozwala nam ocenić, jaki wpływ wywiera wapno na składniki wody. Wskutek zobojętnienia kwasów podnosi się przeszło dwukrotnie ilość suchej substancji. Wapno nie ma żadnego wpływu na utlenialność; zato bardzo wybitnie działa ono na organiczne ciała azotowe, usuwając je z roztworu w ilościach bardzo poważnych, w przybliżeniu około 50%.

Próba 4 znowu daje nam obraz procesów, zachodzących w stawie trzecim. Obserwujemy więc znaczny spadek utlenialności; wywołany jest on po pierwsze dalej trwającym rozkładem cukru, ponieważ ten proces jeszcze się nie skończył w stawie pierwszym; wskazuje na to spadek *pH*; po drugie odbywające się w stawie trzecim procesy dalsze, gnilne obniżają ze swojej strony utlenialność wody. Niema jednak zupełnie rozkładu kwasów organicznych; ilość ich nawet się zwiększa wcale poważnie, co należy jednak w znacznej mierze położyć na karb niewspółmierności

prób wody. Najbardziej charakterystycznym objawem procesów gnilnych jest przemiana związków azotowych organicznych na proste składniki, a przedewszystkiem na amonjak. Pod tym względem proces gnicia daje w stawie trzecim znikome rezultaty. Ilość azotu amonjakalnego podnosi się z 0,56 *mg* do 0,80 *mg*; można mówić o śladach. Staw trzeci może raczej jest tylko stadjum przygotowawczem dla procesów gnilnych, bo już woda, która przeszła przez pola chłodzące, nosi zupełnie wyraźne znamię, że przeszła przez silniejsze procesy gnilne; ilość azotu amonjakalnego podnosi się aż do 2,7 *mg/l*. Gnicie przebiega jeszcze dalej i na polach irygacyjnych, podnosząc zawartość azotu amonjakalnego do 5 *mg/l*. Poza tem próba 6-ta,—woda, która przeszła przez pola irygacyjne, w porównaniu do próby 5-tej, wskazuje wyraźnie na dalej jeszcze trwające procesy oczyszczające w ziemi. Pola irygacyjne nie są to więc tylko filtry mechaniczne, jak to Nolte podawał; one wykańczają w dużym stopniu oczyszczanie wody.

2. System T. Śliwińskiego, stosowany w Gnieźnie.

Cukrownia w Gnieźnie przerabiała w r. 29/30 — 12 — 13 000 *q* buraków na dobę; ilość więc wody dyfuzyjnej i prasowej, poddawanej oczyszczaniu, wynosiła ~ 3 000 m^3 na dobę.

System Śliwińskiego opiera się na następujących poszczególnych fazach: 1) proces kwaśnienia identyczny, jak w Witaszycach; 2) chłodzenie wody i osiadanie zawiesiny na odpowiednich polach; 3) zwykłe pola irygacyjne; 4) pola irygacyjne nawapnione.

Rys. 50 przedstawia nam plan urządzeń oczyszczających w Gnieźnie.

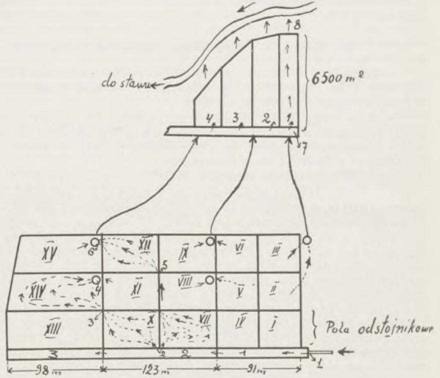
1) Wodę dyfuzyjną pompuje się z fabryki do zbiornika ziemnego, długości 310 *m*, a szerokości 10 *m*; ogólnej objętości ~ 6 000 m^3. Tutaj odbywa się proces ukwaszania wody. Cyfra „1" wskazuje nam miejsce pobrania próby wody dyfuzyjnej, wchodzącej do tego długiego stawu. Praca zbiornika jest nieco inna niż stawu pierwszego w Witaszycach. Można mianowicie odprowadzać wodę trzema przelewami na pola chłodzące, leżące wzdłuż długiego boku stawu. I tak: pierwszy przelew znajduje się już w odległości 45 *m* od wylotu wody, drugi mniej więcej w środku, a trzeci w odległości 210 *m* od początku zbiornika. W ten sposób nawet przy użyciu ostatniego przelewu, cały zbiornik nigdy nie jest wykorzystany; największa jego pojemność użyteczna wynosi ~ 4 200 m^3. Dwa pierwsze przelewy obsługują po dwie działki pól chłodzących, ostatni tylko jedną. Zależnie od tego, na które pola chłodzące, a następnie irygacyjne ma się zamiar wodę wprowadzić, używa się odpowiedniego przelewu. W czasie pobierania prób woda płynęła środkowym przelewem, czyli wykorzystana objętość zbiornika wynosiła tylko ~ 3 000 m^3.

2) Woda z długiego zbiornika wchodzi najpierw na pola chłodzące, względnie osadnikowe. Zadaniem ich jest wodę ochłodzić i drobną zawiesinę zatrzymać. Powierzchnia tych pól jest wcale pokaźna i wynosi ~ 13 000 m^2. Efekt osiadania zawiesiny na tych polach nie jest duży, a to z tego powodu, że pola są płytkie i droga, jaką ma woda do przebycia, jest krótka ze względu na równoległe działanie poszczególnych działek.

3) Równolegle do pól osadnikowych leżą właściwe pola irygacyjne w dwóch rzędach po 5 działek o ogólnej powierzchni ~ 30 000 m^2. Każda działka ma osobne odprowadzenie do studzienki tak, że można bardzo wygodnie badać działanie każdej poszczególnej działki. Praca na tych polach w Gnieźnie jest sprawnie uregulowana. Na jedną działkę puszcza się

wodę mniej więcej przez 12 godzin, a przez następne 24 godz. ziemia odpoczywa; daje się jej w ten sposób możność ukończenia procesów rozkładowych na ciałach zaadsorbowanych przez glebę, a po drugie ziemia nabiera nowych ilości powietrza, stale potrzebnych dla procesów utleniających.

Na pierwszych polach irygacyjnych w Gnieźnie znajduje się dziesięć działek; jedna z nich, a mianowicie 12 (Rys. 50), została na kilka dni przed pobieraniem prób nawieziona wapnem. Ponieważ jeszcze uprzednio skonstatowano, że na drugich polach irygacyjnych, całkowicie nawiezionych wapnem, procesy oczyszczające specjalnie szybko przebiegają, co się znakomicie uwydatniało w spadku utlenialności, było nadzwyczajnie ciekawą



Rys. 50. Plan urządzeń oczyszczających w cukrowni „Gniezno".

rzeczą zbadanie, czy i na pierwszych polach irygacyjnych nawiezienie wapnem da podobne rezultaty. Cyfry „3" i „5" podają nam miejsce, w którem zostały pobrane próby wody po jej przejściu przez pola chłodzące, a przy wejściu na działkę 14 i 12; działka 12 była właśnie przed kilku dniami nawapniona. Próby „4" i „6" będą to znowu wody, które przez ziemię tych działek przeszły, a próba 6, w porównaniu z 5, da nam obraz wpływu, jaki wywiera wapno.

4) Z pól irygacyjnych nienawapnionych, woda spływa na pola irygacyjne w całości nawapnione, które w tej formie już od kilku lat pracują, stale z początkiem kampanji nawożone wapnem w ilości około 10 tonn.

Oczywiście działanie ich w związku z tem musi być intensywniejsze, niż poprzednio wymienionej działki 12 na pierwszych polach irygacyjnych. Ogólna ich powierzchnia wynosi ~ 6 500 m^2, jest więc znacznie mniejsza, niż poprzednich pól irygacyjnych. Próby pobierano w dość niekorzystnych warunkach dla działania pól; temperatura powietrza wynosiła — 3°C, a woda, wychodząca z ostatnich pól irygacyjnych, miała temperaturę = 5·5°C. Tabl. IV podaje nam wyniki analizy prób wody pobranych w Gnieźnie.

TABLICA IV.

Próba	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura . .	36°C	36,5°	30,5°		5,0		9°	5,5°
pH	6,2	4,4	4,4	4,4	4,4	6,2	5,8	6,8
Utlenialność *mg* $KMnO_4$*/l*. .	4230	862,8	666,9	622,6	837,6	548,4	477,2	183,3
Kwasy lotne obliczone jako kwas masłowy *mg/l* .	947,5	3062,4	3134,3	3162,1	2928,9	2940,7	2660,6	2153,1
$Ca^{\cdot\cdot}$ *mg/l*	95,3	134,9	140,2	151,8	132,4	595,4	405,7	440,5
$Mg^{\cdot\cdot}$ *mg/l*. . . .	42,91	43,7	43,3	44,0	43,7	56,5	54,5	54,5
Sucha pozostałość *mg/l*	2650	1820,0	1867,0	1925	1872,5	3918,0	3009	2806
Ubytek przy prażeniu *mg/l* . .	1802,5	963,5	900,0	897,5	897,5	1810	1377,5	1255
Zawiesina *mg/l* .	1283,2	1262	978,4	419,2	457,6	65,6	251,2	125,2
Azot organ. *mg/l*	18,6	19,5	17,0	12,5	17,1	15,0	10,6	6,8
Azot amonjakalny	0,4	0,6	4,4	4,8	0,5	1,8	3,4	2,1

Woda dyfuzyjna (pr. 1), wypuszczana w Gnieźnie z fabryki celem oczyszczenia , ma niższą utlenialność, niż woda dyfuzyjna w Witaszycach. Próba 2 w porównaniu z pierwszą daje nam obraz zmian, odbywających się w stawie pierwszym. Reakcje tutaj zachodzące będą bardzo podobne do analogicznych w Witaszycach. Analitycznie obserwujemy bardzo podobną zmianę różnych składników, a więc znowu spadek *pH*, obniżenie się utlenialności, wzrost kwasów lotnych; temperatura także nie ulega zmianie. Pewna różnica występuje w spadku zawiesiny. Można to zjawisko wytłumaczyć częściowo chociaż w ten sposób, że mimo dużej pojemności zbiornika kwaśnej fermentacji, przypomina on z wyglądu długi rów, tylko nieco obszerniejszy. Wskutek tego niema tutaj tak znacznego obniżenia prędkości wody, jak to ma miejsce w Witaszycach, gdzie staw posiada długości 100 *m*, ale szerokości 23 *m*. Nie można więc powiedzieć o zbiorniku gnieźnieńskim, aby pracował jako osadnik; woda ukwaszona prawie zupełnie nie straciła zawiesiny.

Próby 3 i 5 można traktować jako równorzędne; są to wody, które przeszły odpowiednie działki pól chłodzących, ale nie te same. Woda

z próby 5 musiała dłużej przebywać na polu chłodzącem; wskazuje na to niższa temperatura i spadek zawiesiny, podczas gdy w próbie 3 temperatura i zawiesina tylko nieznacznie się różnią od próby 2-giej.

Woda ukwaszona, przechodząc przez ziemię, doznaje tylko niewielkich zmian (pr. 4). Utlenialność spada zaledwie o 40 *mg/l*; *pH* pozostaje bez zmiany; jedynie tylko ilość zawiesiny obniża się blisko do 40%. Z tem ostatniem zjawiskiem w parze idzie spadek azotu organicznego; ziemia zatrzymuje więc pewną ilość ciał azotowych.

Znacznie lepiej pracuje działka 12, która, jak to jeszcze raz zaznaczam, została nawapniona dopiero przed kilku dniami; o jakichś poważniejszych więc procesach biologicznych w środowisku nagle zmienionem nie może być mowy. Utlenialność (pr. 6) z 837 *mg/l* spada do 548 *mg/l*, a więc blisko o 300 *mg*; woda się zobojętnia: *pH* podnosi się z 4,5 do 6,2. Oczywiście ilość wapna rozpuszczonego znacznie wzrasta. Ilość zawiesiny w wodzie spada nadzwyczajnie: do 14% pierwotnej wartości. Widzimy więc, że wapno nawet w formie rozdrobnionej w ziemi znakomicie przyczynia się do usuwania zawiesiny z wody, chociaż w tym przypadku trudno byłoby mówić o wprost mechanicznem działaniu wytrącającego się węglanu wapnia, co miało miejsce w Witaszycach. Prawdopodobnie raczej ma się tu do czynienia ze swoistem działaniem zmiany odczynu wody, będą tu prawdopodobie wchodzić w grę przesunięcia w ładunku elektrycznym ciał natury koloidalnej; to wszystko daje w efekcie prawie całkowite usunięcie zawiesiny z wody. Należy jeszcze jedno zjawisko podnieść; mimo nadmiaru wapna w ziemi, woda nie ma odczynu alkalicznego, czyli nie rozpuszcza w nadmiarze wapna. Mamy tu więc znakomity środek niejako automatycznej regulacji zobojętnienia wody. Można następnie zaobserwować lekki wzrost azotu amonjakalnego z 0,45 *mg/l* do 1,8 *mg/l*. Niema tu więc jeszcze procesów utleniających, ale raczej natury gnilnej.

Wreszcie próba 7-ma — wody, która wchodzi na drugie pola irygacyjne całkowicie nawapnione, a 8-ma — wody stamtąd wypływającej, która przeszła już cały cykl oczyszczeń i wraca do fabryki. Widzimy, że na drugich polach irygacyjnych następuje obniżenie utlenialności i zobojętnienie wody znowu automatyczne. Odbywają się tutaj już procesy utleniające; znaleziono w wodzie odpływającej azotany; w związku z tem pozostaje lekki spadek azotu amonjakalnego, wynoszący 1,3 *mg/l*; azotu organicznego ubywa 3,8 *mg*.

Spróbujmy teraz porównać ekonomję obu sposobów. Cała powierzchnia, zajęta pod oczyszczenie wody dyfuzyjnej w Witaszycach przy 6 000 m^3 wody wypuszczanej nazewnątrz na dobę, wynosi ~ 11 *ha*, t. zn. na 1000 m^3 wypada ~ 1,8 *ha*; z tego 9 *ha* pól jest zdrenowanych, t. zn. znowu na 1000 m^3 1,5 *ha*.

Pole chłodzące zajmuje 1 *ha*, a stawy około 0,7 *ha*; ogólna objętość stawów razem z polami ~ 17 000 m^3, stąd na 1000 m^3 na dobę—3 000 m^3 objętości, potrzebnej w polach chłodzących i stawach.

W Gnieźnie przy 3 000 m^3 wody, wypuszczanej z fabryki celem jej oczyszczenia, odpowiednie cyfry przedstawiają się następująco:

Ogólna powierzchnia oczyszczająca wynosi 4,8 *ha*, t. zn. na 1000 m^3 1,6 *ha*; pól zdrenowanych ~ 3,6 *ha*, t. zn. na 1000 m^3 1,2 *ha*;

objętość pól chłodzących i stawu ~ 9 000 m^3, t. zn. na 1 000 m^3 ~ 3 000 m^3.

Widzimy z tego, że wymiary przeliczone na 1000 m^3 są prawie równe w poszczególnych pozycjach, nieznacznie tylko mniejsze w Gnieźnie.

Na porównanie zasługują następnie ilości wapna zużywanego w Witaszycach i Gnieźnie. Taki rodzaj wody, jaki mamy w Witaszycach, wymaga przy sposobie Noltego ~ 500 *kg* wapna/1000 m^3 wody na dobę; Gniezno przy jednorazowem nawiezieniu wapnem na początku kampanji potrzebuje tylko ~ 50 *kg* wapna/1 000 m^3 wody na dobę. W tym przypadku system Śliwińskiego jest oszczędniejszy.

Należy jeszcze zaznaczyć, że w Gnieźnie przychodziła do czyszczenia woda o utlenialności ~ 40% mniejszej, niż w Witaszycach. To musi się oczywiście uwzględnić przy porównaniu obu systemów.

Co do efektu osiąganego przy obu sposobach, najważniejszą rzeczą jest pozbawienie wody oczyszczonej zdolności do zagniwania; zarówno w Witaszycach, jak i w Gnieźnie woda już nie zagniwa. Pod względem utlenialności, Witaszyce dają procentowo nieco lepszy wynik, bo pozostaje wartość wynosząca ~ 2,7% tej, jaką ma woda dyfuzyjna; w Gnieźnie 4,3%. Nieco gorszy efekt daje też Gniezno pod względem usunięcia azotu organicznego; procentowo w Witaszycach pozostaje 26% azotu organicznego, w Gnieźnie 37%. Zarówno woda witaszycka, jak i gnieźnieńska nie nadaje się do powtórnego użycia na baterję dyfuzyjną, ze względu na dużą ilość suchej substancji.

Na podstawie przytoczonych analiz nie można jeszcze ostatecznego słowa powiedzieć, który z systemów jest lepszy; każdy z nich nadaje się do pewnych ulepszeń; dopiero dalsze próby pozwolą nam to dokładniej ocenić.

Można tylko stwierdzić, że w sprawie oczyszczania wody dyfuzyjnej posunęliśmy się naprzód i jest nadzieja, że po dalszem badaniu potrafimy całą sprawę jeszcze ulepszyć.

STRESZCZENIE.

W pierwszej części pracy zgrupowane są zebrane na miejscu w cukrowniach dane, dotyczące głównych cech różnych kategoryj wód. Kategorję wód najbardziej zanieczyszczonych stanowią *wody dyfuzyjna i prasowa*, których utlenialność wynosi zwykle ok. 4000 *mg* $KMnO_4/l$, ale wzrasta niekiedy do 8000 i wyżej (Tablica I); *pH* samej wody dyfuzyjnej w świeżym stanie — 6,0 — 7,0, ale woda ta szybko ulega skwaśnieniu, przyczem *pH* spada poniżej 5,0. W wielu cukrowniach woda dyfuzyjna mieszana jest z błotem defekosaturacyjnem i kierowana na odstojniki; postępowanie takie podwyższa zanieczyszczenie wody dyfuzyjnej, której utlenialność znacznie wzrasta (np. do 13 000).

Kategorję wód, zanieczyszczonych w mniejszym stopniu i głównie tylko mechanicznie, stanowią *wody spławiakowe*, które w wielu cukrowniach po przejściu przez osadniki zawracane są z powrotem. Przed wejściem do osadników posiadają normalnie utlenialność 300 — 500 *mg* $KMnO_4/l$ i *pH* — 6,0—8,0; po przejściu — utlenialność spada do 150 — 300 *mg* a *pH* — obniża się np. z 7,0 na 6,0 (Tablica II). Dla niedopuszczenia gnicia w odstojnikach wód spławiakowych, kręconych w kółko, zalecać można *chlorowanie* tych wód.

Wody *barometryczne* posiadają utlenialność zwykle 50 — 100 *mg* i *pH* powyżej 8,0 — 8,5. Wody *czyste*, pobierane z rzek, jezior i stawów

o ile nie są wyraźnie zanieczyszczone przez ścieki, posiadają utlenialność 10 — 30 *mg* i *pH* — 7,8 —8,2.

W drugiej części pracy autor opisuje badania, wykonane nad dwiema nowemi metodami oczyszczania wody dyfuzyjnej (i prasowej): nad fermentacyjno-gnilnym sposobem prof. Nolte'go (cukrownia Witaszyce) i nad fermentacyjnym sposobem dyr. T. Śliwińskiego (cukrownia Gniezno). W obydwu sposobach woda dyfuzyjna poddana jest przedewszystkiem ukwaszeniu; Nolte ukwaszoną wodę zobojętnia mlekiem wapiennem i poddaje ją następnie fermentacji gnilnej; Śliwiński — ukwaszoną wodę przeprowadza przez pola chłodzące względnie osadnikowe, następnie przez pola irygacyjne zwykłe i wreszcie przez pola irygacyjne, nawapnione.

Rys. 49 podaje schemat urządzeń cukrowni W. do oczyszczania wody dyfuzyjnej sposobem Nolte'go. I oznacza staw pierwszy, (ok. 5000 m^3), w którym w temperaturze ok. 40° zachodzi fermentacja kwaśna, przyczem *pH* z pierwotnego ok. 6,5 spada do ok. 4,5; woda przebywa w tym stawie ok. 30 godz. Po wyjściu ze stawu I woda płynie rynną drewnianą, do której dodawane jest mleko wapienne, i zobojętniona trafia do stawu II (ok. 2000 m^3), skąd przechodzi do stawu III (ok. 5600 m^3), w którym ma zachodzić fermentacja gnilna. Dalej woda idzie na pola chłodzące i na pola irygacyjne (ok. 9 *ha*).

W Tablicy III podane są wyniki szczegółowych analiz wód, pobranych w różnych stadjach oczyszczania, a mianowicie: *Ia* i *Ib* — wody świeże dyfuzyjna oraz prasowa wraz z wodą od pompowania wysłodków; *2* — woda po wyjściu ze stawu I; *3* — po dodaniu mleka wapiennego; *4* — woda, wychodząca ze stawu fermentacji gnilnej; *5* — po polach chłodzących; *6* — po polach irygacyjnych. Z danych tej tablicy wynika, że woda została oczyszczona sumarycznie w wysokim stopniu, ale zawsze cze niezupełnie dostatecznie, na co wskazuje utlenialność (189 *mg*) zawartość azotu organicznego (10 *mg*).

Rys. 50 podaje schemat urządzeń cukrowni G. do oczyszczania wody sposobem Śliwińskiego. Do fermentacji kwaśnej służy staw (1, 2, 3) o pojemności ok. 6000 m^3, skąd woda przechodzi na poszczególne pola linji XIII — I, o ogólnej powierzchni ok. 13 000 m^2, tu woda ulega ochłodzeniu i odstawaniu; dalej woda idzie na działki linij XIV — II i XV — III, pracujące z odpoczynkami, jako pola irygacyjne, ogólna ich powierzchnia ok. 30 000 m^2; ze studzienek tych działek woda idzie na pola irygacyjne nawapnione o powierzchni ok. 6500 m^2. Tablica IV podaje wyniki szczegółowych analiz wód, pobranych w różnych stadjach oczyszczania, a mianowicie: *1* — świeża woda dyfuzyjna, *2* — woda po ukwaszeniu, *3* — po wyjściu ze stawów chłodzących, *4*, *5*, *6* — z różnych działek pierwszych pól irygacyjnych, 7 — przed wejściem na nawapnione pola irygacyjne, *8* — po wyjściu z tych pól. Woda oczyszczona została sumarycznie w wysokim stopniu, ale niezupełnie jeszcze dostatecznie; skład tej wody jest bliski do składu oczyszczonej wody w cukrowniW. (Tablica III).

Przy porównaniu obydwu cukrowni trzeba przyjąć pod uwagę: 1) że woda *ściekowa* w cukrowni G. miała utlenialność o 40% niższą, niż w cukrowni W.; 2) na 1000 m^3 oczyszczanej wody brudnej na dobę cukrownia W. miała: powierzchni stawów i pól — 1,8 *ha*, z czego ok. 80% pól zdrenowanych, a objętości — ok. 3 000 m^3; cukrownia G. — powierzchni— 1,6 *ha*, z czego ok. 75% pól zdrenowanych, o objętości—ok. 3 000 m^3.

Na zasadzie wykonanych badań nie można jeszcze orzec, który z dwóch sposobów oczyszczania jest lepszy, można jednak stwierdzić, że stanowią one znaczny postęp w trudnej sprawie oczyszczania wody dyfuzyjnej.

Docteur, Ingénieur F. POLAK.

Les eaux sales des sucreries et leur épuration pendant la campagne de 1929/30.

Résumé.

La première partie de la communication contient des renseignements, recueillis sur place dans les sucreries et concernant les principaux traits caractéristiques des différentes catégories des eaux de sucrerie. La catégorie des eaux les plus sales comprend les petites-eaux de la diffusion et les eaux des presses à pulpe; l'oxydabilité de ces eaux est généralement près de 4000 mg de $KMnO_4$ par litre, mais elle atteint parfois 8000 mg et plus (Table I); le pH des petites-eaux sortant de la batterie de diffusion est de 6,0 à 7,0, mais ces eaux deviennent bientôt acides et leur pH s'abaisse au-dessous de 5,0. Dans nombre de sucreries les petites-eaux sont mélangées avec les écumes de la calco-carbonatation et envoyées ensuite aux bassins de décantation; un procédé pareil augmente les impuretés des petites-eaux et leur oxydabilité (par ex. jusqu'à 13 000 mg).

La catégorie des eaux, dont les impuretés ne sont pas si nombreuses et pour la plupart seulement mécaniques, comprend les eaux des transporteurs hydrauliques à betteraves; après avoir subi la décantation, ces eaux sont souvent réutilisées. En entrant dans les bassins de décantation ces eaux ont normalement une oxydabilité de 300 — 500 mg de $KMnO_4$ et un pH de 6,0 à 8,0; l'oxydabilité des eaux décantées est réduite à 150 — 300 mg et le pH par ex. de 7,0 est réduit à 6,0 (Table II). Afin d'empêcher la putréfaction des eaux réutilisées des transporteurs hydrauliques, qui peut avoir lieu dans les bassins de décantation, on peut conseiller le chlorurage de ces eaux.

L'oxydabilité des eaux du condenseur barométrique est généralement 50 — 100 mg, le pH — 8,0 — 8,5 et plus.

Les eaux pures venant des cours d'eau: rivières, lacs, étangs, en cas qu'elles ne sont pas rendues distinctement impures par les eaux résiduaires, ont une oxydabilité de 10 — 30 mg et un pH de 7,8 — 8,2.

Dans la seconde partie de sa communication l'auteur décrit les essais, effectués sur deux nouveaux procédés de l'épuration des petites-eaux (et des eaux des presses à pulpe): le procédé du professeur Nolte de la fermentation acidifère suivie de la fermentation putréfactive (sucrerie Witaszyce) et le procédé fermentatif du Directeur T. Śliwiński (Sucrerie Gniezno).

Dans ces deux procédés les petites-eaux subissent avant tout la fermentation acidifère; par le procédé Nolte l'eau acidifiée est neutralisée avec du lait de chaux et ensuite soumise à la fermentation putréfactive; par le procédé Śliwiński l'eau acidifiée est envoyée sur les champs de réfrigération ou champs de décantation, ensuite sur les champs d'irrigation ordinaires et enfin sur les champs d'irrigation chaulés.

La Fig. 49 représente le schéma des installations de la sucrerie W., servant à l'épuration des petites-eaux par le procédé Nolte. Le chiffre I désigne le premier étang (de la capacité de 5000 m³ environ), dans lequel, à la température de 40° environ, la fermentation acidifère a lieu, le pH initial de 6,5 s'abaisse jusqu'à 4,5; l'eau reste dans cet étang pendant 30 heures environ.

Après avoir traversé l'étang I, l'eau s'écoule dans un conduit en bois, dans lequel s'effectue l'introduction du lait de chaux. L'eau neutralisée entre dans l'étang II (près de 2000 m³), d'où elle passe dans l'étang III (5600 m³). Dans ce dernier étang la fermentation putréfactive a lieu. L'eau est ensuite envoyée sur les champs de réfrigération et sur les champs d'irrigation (9 ha).

La III-me Table donne les résultats d'une analyse détaillée des eaux sales, prélevées à différents stades de l'épuration, notamment: 1a et 1 b — les petites-eaux, les eaux des presses à pulpe et les eaux servant au refoulement des pulpes, toutes en état frais; 2 — l'eau qui sort du I-er étang; 3 — après introduction du lait de chaux; 4 — l'eau qui abandonne l'étang de la fermentation putréfactive; 5 — l'eau qui a traversé les champs de réfrigération; 6 — l'eau qui a passé par les champs d'irrigation. Les chiffres de cette Table montrent que les eaux ont été épurées en somme à un haut degré, mais toujours pas assez suffisamment, ce qui est indiqué par l'oxydabilité (189 mg) et par la teneur en azote organique (10 mg).

La Fig. 50 représente le schéma des installations de la sucrerie G., servant à l'épuration des eaux sales par le procédé Śliwiński. La fermentation acidifère s'effectue dans l'étang (1, 2, 3) d'une capacité de 6000 m³, environ. L'eau passe ensuite sur les champs séparés de la ligne XIII — I d'une surface totale de 13 000 m² environ, là l'eau subit une réfrigération et une décantation; l'eau entre ensuite sur les parcelles des lignes XIV — II et XV — III, qui travaillent avec relâche comme champs d'irrigation, leur surface totale est de 30 000 m²; des puits, appartenant à ces parcelles, l'eau passe sur les champs d'irrigation chaulés, d'une surface de 6500 m².

La IV-me Table donne les résultats d'une analyse détaillée des eaux, prélevées à différents stades de l'épuration, notamment: 1 — les petites-eaux en état frais, 2 — l'eau ayant subi la fermentation acidifère, 3 — l'eau ayant traversé les champs de réfrigération, 4, 5, 6 — l'eau de différentes parcelles des premiers champs d'irrigation, 7 — l'eau entrant sur les champs d'irrigation chaulés, 8 — l'eau sortant de ces champs. En somme l'eau a été épurée à un haut degré, mais encore pas suffisamment; la composition de cette eau est rapprochée à la composition de l'eau épurée de la sucrerie W. (Table III).

En comparant l'épuration des eaux sales dans les deux sucreries, il faut prendre en considération les faits suivants: 1) l'oxydabilité de l'eau résiduaire de la sucrerie G. était de 40% inférieure à l'oxydabilité de l'eau résiduaire de la sucrerie W; 2) pour 1000 m³ d'eau sale épurée en 24 heures la surface des étangs et des champs de la sucrerie W. était de 1,8 ha, dont près de 80% de champs drainés, et la capacité des étangs — de 3000 m³ environ; la surface correspondante dans la sucrerie G. était de 1,6 ha, dont 75% de champs drainés, et la capacité correspondante — 3000 m³.

En s'appuyant sur les recherches effectuées il est encore impossible de décider, lequel des deux procédés d'épuration est le meilleur, mais en tout cas on peut constater que ces procédés constituent un progrès considérable dans le problème difficile de l'épuration des petites-eaux de la diffusion.

XXXI

Inż. W. JUREWICZ.

O chlorowaniu wód ściekowych w cukrowniach.*)

Pierwsze systematyczne chlorowanie wody datuje się od roku 1904, kiedy w Linkoln w Anglji, podczas wielkiej epidemji duru brzusznego, A. C. Houston zastosował podchloryn sodowy do dezynfekcji wody na stacji wodociągów miejskich. Wobec otrzymanych dobrych wyników bakterjologicznych wkrótce i inne miasta zaczęły wprowadzać stałe chlorowanie wody, przeznaczonej do picia.

W roku 1910 w Stanach Zjednoczonych użyto, zamiast podchlorynu, ciekły chlor i obecnie prawie 80% całej ilości wody, dostarczanej przez miejskie wodociągi, podlega chlorowaniu zapomocą tego środka.

Według danych, zebranych przez p. inż. Aleksandra Szniolisa[1]), podczas chlorowania zachodzi szereg procesów, z których głównemi są: 1) utlenianie ciał organicznych i mineralnych, 2) tworzenie się chlorowych związków z ciałami organicznemi i amonjakiem, o ile ten w wodzie istnieje i 3) działanie bakterjobójcze.

Przeprowadzenie ostatniego procesu, przebiegającego w porównaniu z dwoma pierwszemi daleko wolniej, stanowi główny cel chlorowania. Przy chlorowaniu wody, przeznaczonej do picia, przedewszystkiem należy umiejętnie określić ilość potrzebnego do dodania chloru. Ilość ta zależy od ilości ciał łatwo utleniających się, od temperatury, od sposobu i miejsca zastosowania chloru, od czasu trwania operacji i wreszcie

---

*) Gaz. Cukr. **67** 1930 r., str. 613.

[1]) „Dezynfekcja wody" — broszurka wydana przez Państwową Szkołę Hygjeny w Warszawie.

od wielu innych czynników, jak np. od światła, mętności wody i t. p. W praktyce dezynfekcji wód istnieje szereg sposobów do określania dozy chloru. Według sposobu amerykańskiego zwykle na litr wody dodaje się chloru w takiej ilości, jaką, podczas wstępnej próby, zaabsorbuje litr wody w ciągu 5 minut plus niewielki nadmiar w wysokości 0,2 gr/m^3, zapewniający zniszczenie bakteryj.

Samo chlorowanie przeprowadza się zapomocą odpowiedniej aparatury; najczęściej chloruje się wodę uprzednio przefiltrowaną.

Równolegle z zastosowaniem chloru do dezynfekcji wody, przeznaczonej do użytku mieszkańców, zaczęto stosować chlor ciekły do *ścieków miejskich*. Chlorowanie to nie może być rozpatrywane jako proces oczyszczania ścieków, ponieważ ciała organiczne ulegają minimalnym zmianom. W tym przypadku ma się na celu zniszczenie zapomocą chloru flory patogenicznej i wstrzymanie na pewien okres czasu procesów biologicznych. Zużycie chloru, wobec znajdujących się w ściekach olbrzymiej ilości ciał organicznych i wolnego amonjaku, wynosi od 12 do 20 gr/m^3.

W ostatnich czasach w Niemczech uskuteczniono cały szereg prób w celu zastosowania chloru ciekłego do *wód ściekowych w przemyśle cukrowniczym*.

Z badań laboratoryjnych należy wymienić badania, przeprowadzone przez I. G. Farbenindustrie A. G. w Bitterfeld[1]) nad wodami ściekowemi sąsiedniej cukrowni. Cukrownia gospodarowała swemi wodami w ten sposób, że wody: spławiakowa, z płóczki buraczanej, dyfuzyjna i prasowa wspólnym rowem postępowały do trzech dużych odstojników. Po odstaniu się część tej wody zpowrotem kierowano na spławiaki, zaś nadmiar odprowadzano na zdrenowane pola irygacyjne. Do doświadczenia pobrano trzy próby, a mianowicie: I — z rowu wspólnego przed odstojnikami, II — po odstojnikach przed wejściem na pole irygacyjne i III — po przejściu przez pole drenowe. Otrzymane wyniki analityczne przedstawione są w tablicy I.

TABLICA I.

Rodzaj oznaczenia	Numery prób		
	I	II	III
Wygląd zewnętrzny	mętna	lekko męt.	prawie przezrocz.
Zapach	buraków	buraków	słaby bur.
Odczyn na lakmus	kwaśny	kwaśny	obojętny
Odczyn na kwas rozolowy	kwaśny	kwaśny	obojętny
Utlenialność w $mg\ KMnO_4/l$	1033,0	774,0	284,0
pH	5,4	5,5	6,8
Chlor w/g Olszewskiego	24,2	29,3	14,1
Sucha pozostałość przy 110°C *mg/l* . .	22668,0	2137,0	1383,0
Pozostałość po prażeniu ,, . .	20588,0	995,0	898,0
Substancja organiczna ,, . .	2080,0	1142,0	485,0
Wolny tlen ,, . .	0	0	0
Siarkowodór ,, . .	znaleziono	znaleziono	znaleziono
Próba agarowa: liczba bakteryj w 1 cm^3	3740	5542	2310

[1]) Ztrbl. Zuckerind. 1929 r. t. **37** str. 188.

Z każdego rodzaju wody pobrano po 6 prób i każdą z nich chlorowano coraz większą ilością chloru, a więc:

do 1-ej	dodano	0	*mg*	chloru na 1 litr
„ 2-ej	„	4,29	„	„ „ „
„ 3-ej	„	18,27	„	„ „ „
„ 4-ej	„	21,45	„	„ „ „
„ 5-ej	„	42,90	„	„ „ „
„ 6-ej	„	64,35	„	„ „ „

Następnie w ciągu kilku dni badano te wody na ich zdolność do gnicia. Badania na gnicie przeprowadzono dla pewności zapomocą redukcji błękitu metylenowego i przez udowodnienie obecności siarkowodoru. W obu przypadkach otrzymano zgodne wyniki, podane w tablicy II, gdzie znak (+) oznacza, iż woda zagniła.

TABLICA II.

Nr. próby	Czas stania wody w dniach		
	3	6	9
I_2	+	+	+
I_3	+	+	+
I_4	+	+	+
I_5	—	—	+
I_6	—	—	—
II_2	+	+	+
II_3	+	+	+
II_4	+	+	+
II_5	—	—	—
II_6	—	—	—
III_2	+	+	+
III_3	+	+	+
III_4	—	—	—
III_5	—	—	—
III_6	—	—	—

Na podstawie otrzymanych wyników i spostrzeżeń, porobionych podczas przeprowadzania doświadczenia, fabryka barwników w Bitterfeld dochodzi do wniosków:

1) ilość chloru do chlorowania winna odpowiadać mniej więcej empirycznie znalezionej liczbie chlorowej, jednak zawsze musi być nieco większa, aby wystarczyła do rozłożenia siarczków i siarkowodoru, powodujących nieprzyjemny zapach, oraz do powstrzymania na pewien czas procesu gnilnego.

2) Przy chlorowaniu ścieków uprzednio sklarowanych potrzebna jest mniejsza ilość chloru. W takim przypadku wystarczy 25 gr/m^3, aby zabezpieczyć wodę od gnicia co najmniej na 14 dni.

Oprócz badań czysto laboratoryjnych w niemieckim przemyśle cukrowniczym przeprowadzono szereg doświadczeń na większą skalę. Opis tych prób i otrzymane wyniki, podane w czasopiśmie niemieckiem[1]) przez Dra E. Nolte'go, przedstawiają się w następujący sposób.

W cukrowni Salzwedel wody ściekowe były przed chlorowaniem rozdzielone. Wodę dyfuzyjną i prasową po oczyszczeniu sposobem podwójnej kwaśnej i gnilnej fermentacji[2]) i po złączeniu z nadmiarem wody barometrycznej odprowadzano rowem o długości 6 *km* do niewielkiego strumyka. Do tego samego strumyka odprowadzano wodę spławiakową i wodę z buraczarni po uprzedniem odstaniu się w odstojnikach. Okazało się, iż woda spławiakowa, uważana dotychczas za mało szkodliwą, wywołała obfite tworzenie się grzybków w strumyku. Dla uniknięcia tego przykrego zjawiska cukrownia zastosowała chlorowanie wody spławiakowej.

Przez wstępną próbę ustalono, że do chlorowania niesklarowanej wody spławiakowej należy dodawać ok. 6,5 *gr* chloru na 1 m^3, jednak ze względów oszczędnościowych stosowano 4 — 5 gr/m^3. Chlor dodawano bezpośrednio do całej masy wody, wpuszczając go do rynny, odprowadzającej wodę do mechanicznych odstojników. W praktyce wymieniona ilość chloru okazała się niewystarczającą dla zapobieżenia tworzeniu się grzybków.

Przeprowadzono również chlorowanie wody spławiakowej w 90%-ach kręconej w kółko, stosując dodawanie takiej samej ilości chloru przed wejściem do odstojnika. W tym przypadku zauważono zmniejszenie tworzenia się grzybków, lecz ich całkowicie nie usunięto.

Dla określenia dozy chloru dla wody spławiakowej, kręconej w kółko, przeprowadzono chlorowanie laboratoryjne z kilkakrotnie już użytą wodą spławiakową. Otrzymane wyniki zawiera tablica III.

TABLICA III.

Doza chloru gr/m^3	Czas działania w min.	Obecność nadmiaru chloru
13	5	znaleziono
26	5	,,
39	5	,,
52	5	,,
3,25	10	nie znaleziono
6,5	10	znaleziono
9,75	10	,,
13,0	10	,,
8,4	10	znaleziono
8,4	30	,,
8,4	45	nie znaleziono
8,4	60	,,
6,5	30	Próba gnicia ujemna
0	—	,, ,, dodatnia

[1]) Z. Ver. Deut. Zuckerind., **79**, 1929 r., str. 463.

[2]) Porównaj artykuł Dra Polaka, „Gazeta Cukrownicza" 1929 r., **65**, str. 480 oraz Prace niniejsze XXVIII.

Na podstawie powyższego teoretycznie powinna wystarczyć dawka chloru około 8,4 gr/m^3, tem bardziej, iż próba gnicia przy użyciu li tylko 6,5 gr/m^3 po 30 minutach trwania wypadła negatywnie. W praktyce jednak ilość ta okazała się niewystarczająca i według zdania Dr. E. Nolte'go należałoby użyć chloru w ilości podwójnej, co byłoby już za kosztowne. Nadmienię jeszcze o spostrzeżonem tu zjawisku, a mianowicie, że błoto, zebrane w odstojnikach po chlorowaniu po skończonej kampanji, szczególnie prędko wysychało, przez co znacznie ułatwione było wywiezienie.

Podobne chlorowanie wody spławiakowej, w 80—90%-ach kręconej w kółko, przeprowadziła cukrownia Genthin w 1927 i 1928 roku. Zastosowano tu pomocniczy strumień wodny ługu sodowego, który nasycono chlorem w aparacie wieżowym Solway-Werken, a więc zasadniczo chlorowano wodę właściwie podchlorynem sodowym. Chlorowanie prowadzono co czwarty — piąty dzień w ciągu 24 godzin i takie postępowanie, przy ogólnem zużyciu chloru 10—15 gr/m^3, okazało się w zupełności wystarczające, t. j. procesy gnilne w dostatecznej mierze zostały powstrzymane.

Należy podkreślić, że tu, jak i w Salzwedel, nie zauważono oczyszczającego działania chemicznego. Stwierdzono natomiast lepsze i prędsze wysychanie błota w odstojnikach po skończonej kampanji, co według Dra Nolte'go tłumaczy się zabiciem bakteryj, które wywierają wpływ na ziemię w kierunku zmniejszenia jej przepuszczalności.

W cukrowni Wegeleben, cierpiącej na brak czystej wody, wodę dyfuzyjną i prasową, łącznie z nadmiarem wody barometrycznej, po przeprowadzeniu podwójnej kwaśnej i gnilnej fermentacji, ponownie zawracano do fabryki. Ponieważ tak oczyszczona woda posiadała przykry zapach siarkowodoru, dyrekcja cukrowni zastosowała chlorowanie zapomocą sprawnie działającego aparatu Ornstein'a. Po bezpośredniem chlorowaniu uprzednio oczyszczonych ścieków i przy zużyciu chloru około 5 gr/m^3 otrzymywano wodę o wyglądzie wody świeżej, w zupełności wolną od siarkowodoru i pozbawioną przykrego zapachu.

Rozpatrując wyniki otrzymane podczas opisanych doświadczeń, Dr E. Nolte wyprowadza następujące wnioski:

1) Chlorowanie wody ściekowej nie powoduje chemicznego oczyszczania w sensie rozłożenia organicznej substancji lub jej wydzielenia z wody, natomiast w znany sposób (przez utlenienie do kwasu siarkowego) niszczy siarkowodór i siarczki, usuwając jednocześnie przykry zapach.

2) Chlorowanie powstrzymuje procesy fermentacyjne i gnilne oraz niszczy bakterje, a więc działa jako środek dezynfekcyjny.

3) Chlorowanie z powodzeniem może być stosowane przy zawracaniu wody spławiakowej, natomiast zawracanie na baterję dyfuzyjną jest niemożliwe, ponieważ uprzednio wprowadzone w fabryce melasotwórcze składniki pozostają w wodzie.

Wobec powyższego kwestja ponownego zastosowania wody dyfuzyjnej i prasowej zostaje nadal przedmiotem badań, które w dalszym ciągu przeprowadza Dr. E. Nolte.

Ciekawe doświadczenie z chlorowaniem wody przeprowadził w r. 1928 dyrektor cukrowni Vyskow p. inż. J. Jaskolsky[1]).

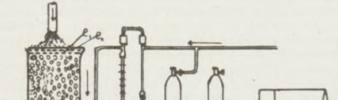
---

[1]) Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep., 1929 r., **53**, str. 503.

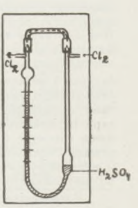
Woda ściekowa w wymienionej cukrowni jest to mieszanina wody spławiakowej, z płóczek (buraczanej i gazowej), dyfuzyjnej, prasowej i innych wód brudnych.

Przed wprowadzeniem chlorowania fabryka stosowała huminowy sposób oczyszczania według Hoyermann'a i Wellensick'a[1]. Sposób ten polega na zadaniu oczyszczanej wody pewną ilością huminy — substancji otrzymywanej w specjalnych aparatach z brunatnego węgla lub torfu przez traktowanie ich ługami w odpowiedniej temperaturze. Następnie dodaje się do wody wapna, w takiej ilości, aby po przejściu przez odstojniki ostateczna alkaliczność wypływającej wody wynosiła ok. 0,02 — 0,03%. W ten sposób oczyszczoną brunatną wodę o bardzo nieprzyjemnym zapachu, cukrownia, z braku czystej wody, zmuszona była w części zawracać na spławiaki i do płóczek buraczanych.

W poszukiwaniu lepszej drogi do oczyszczania wody ściekowej cukrownia zdecydowała się na przeprowadzenie chlorowania bez użycia huminy i ze zmniejszoną ilością dodawanego wapna. Do chlorowania wybrano sposób zaproponowany przez Dra Pick'a, wymagający nieskomplikowanej aparatury, przedstawionej na rys. 51.



Rys. 51.
Schemat aparatury do chlorowania.



Rys. 52.
Fleometr różniczkowy.

Całe urządzenie składa się z wieży *a*, butli chlorowych *c*, fleometru *b* i z wagi dziesiętnej *d*. Wieża *a*, zrobiona z dwumetrowej rury betonowej o średnicy ok. 60 *cm*, ustawiona jest na murowanym fundamencie tak, że jej dolna część znajduje się poniżej poziomu głównego strumienia wody o 10 *cm*. Wewnątrz dolna część wieży wypełniona jest grubemi kawałkami koksu, górna zaś — koksem o wielkości orzecha. U góry wieża zamyka się dwoma sitami, pomiędzy któremi znajdują się wiórki drzewne. Pomocniczy strumień wodny, podlegający bezpośredniemu chlorowaniu, wprowadza się do górnej części wieży rurą o średnicy 40 *mm*, zaś chlor z butli tlenowych *c*, ustawionych na wadze *d*, wprowadza się do wieży dołem, zapomocą dziurkowanej wężownicy ołowianej. Butle tlenowe są tak połączone z wieżą rurkami ołowianemi, że po drodze chlor musi przechodzić przez fleometr *b*.

[1]) Obszerniejszy opis tego sposobu znaleźć można w książce prof. Duszskiego i inż. Benin'a pod tytułem „Stocznyja wody sacharnych zawodow i sposoby ich oczystki".

Fleometr, przedstawiony na rys. 52, składa się z manometru, zrobionego ze szklanej rurki napełnionej stężonym kwasem siarkowym. Na podstawie różnicy poziomów kwasu siarkowego, odczytujemy w milimetrach wysokość słupa kwasu, wyrażającą ciśnienie, spowodowane przez chlor, przepływający przez górną poziomą rurkę o małej średnicy, a podług odpowiednio sporządzonej tabeli znajdujemy prędkość przepływu chloru w metrach na sekundę. Fleometr i waga są niezbędne dla ilościowej kontroli zużywanego chloru. Należy nadmienić, iż wszystkie złącza przewodu i wszystkie połączenia wykonano z grubościennej próżniowej rurki gumowej.

Korzystając z opisanego urządzenia, samo chlorowanie przeprowadzono w sposób poniżej opisany. Przedewszystkiem, przed rozdzieleniem wody ściekowej na dwa strumienie, przed wieżą, dodawano do ścieków wapna w ilości około 150 *kg* na 1000 *q* przerabianych buraków, czyli ok. 0,15%, tak, że alkaliczność przed chlorowaniem wynosiła ok. 0,023%, a po chlorowaniu 0,011%. Następnie mniejszy pomocniczy strumień nawapnionej wody ściekowej kierowano do wieży i po pewnym czasie rozpoczęto wprowadzanie chloru, jednocześnie z 5-ciu butli, zamiast z jednej, a to w celu uniknięcia zamarzania chloru na skutek szybkiego parowania z butli. Nasycony chlorem pomocniczy strumień postępował do głównej masy wody, chlorowanie której właściwie odbywało się kosztem wytworzonego w wieży podchlorynu wapnia. Zużycie chloru wynosiło około 5 gr/m^3. Chlorowana w ten sposób woda ściekowa po przejściu przez jeden tylko odstojnik miała wygląd wody świeżej i ponownie była zabierana do buraczarni, gdzie po wprowadzeniu chlorowania warunki pracy bardzo znacznie polepszyły się.

Bakterjologiczne badania wody wykazały własności, podane w tabl. IV.

TABLICA IV.

Rodzaj wody	Liczba bakteryj w 1 cm^3	Utlenialność *mg* $KMnO_4$ na litr	Próba gnicia w/g Selimann'a
Woda przed chlorowaniem	2800	4312	ujemna
Woda po chlorowaniu .	400	4312	,,

Otrzymane z przeprowadzonego doświadczenia wyniki p. inż. J. Jaskolsky porównywuje z wynikami, otrzymywanemi przy poprzednio stosowanym huminowo-wapniowym sposobie i dochodzi do następujących wniosków:

1) chlorowanie dobrze sterylizuje wodę ściekową i w zupełności usuwa przykry jej zapach, czego przy huminowo-wapniowym sposobie nie osiągano.

2) osiadanie ciał zawieszonych po chlorowaniu zachodzi tak prędko że, zamiast poprzednio używanych czterech odstojników, korzystano li tylko z jednego i

3) koszt chlorowania w porównaniu ze sposobem huminowo-wapniowym jest mniejszy, mianowicie wynosi 5,4 *h* na 1 *q* przerabianych buraków, wówczas gdy przy sposobie huminowym — 6,7 *h*.

Ze swej strony zwracamy uwagę na jednakową utlenialność wody (por. tablicę IV) przed i po chlorowaniu, co dowodzi, że właściwego oczyszczania ścieków, t. j. usunięcia rozpuszczonych organicznych związków, podczas tego doświadczenia również nie osiągnięto.

Dr. E. Nolte ogłosił ostatnio wyniki doświadczeń na szerszą skalę nad chlorowaniem ścieków, wykonanych w Niemczech podczas kampanji 1929 r.[1]); w następnej pracy (XXXII) podajemy streszczenie tego sprawozdania.

Sprawa chlorowania wód ściekowych w cukrowniach, jak to widać z przytoczonych przez nas prac, znajduje się tymczasowo w stadjum prób na większą skalę, trudno więc dziś orzec już, czy metoda ta znajdzie bardziej powszechne zastosowanie. Niemałą rolę odegra tu kalkulacja chlorowania, a więc ilość potrzebnego chloru oraz jego cena.

Z dotychczas wykonanych badań zgodnie z założeniem teoretycznem, które à priori uczynić można było, wynika, iż chlor nie jest w stanie oczyścić wód ściekowych w ścisłem znaczeniu tego słowa, t. j. nie może usunąć z wody rozpuszczalnych związków organicznych. Natomiast z pewnością już twierdzić możemy, że chlor, użyty w dostatecznej ilości, np. co najmniej 5 — 10 *gr/m*³ wody, wywiera energiczne działanie dezynfekujące: liczba drobnoustrojów, szczególnie bakteryj, bardzo znacznie spada i woda przez dłuższy czas zostaje zabezpieczona od fermentacji i gnicia. Wody, zawierające siarkowodór, a może także i inne substancje o przykrym zapachu, przez chlorowanie pozbawione być mogą w znacznej części nieprzyjemnego zapachu gnilnego.

W takim stanie rzeczy chlor, nie mogąc zastąpić innych właściwych sposobów oczyszczania wody ściekowej w cukrowniach, posiadać może tylko znaczenie pomocnicze, w niektórych jednak przypadkach mające dużą wagę dla cukrowni. Do przypadków takich zaliczyć przedewszystkiem trzeba chlorowanie wód brudnych, t. zw. zawracanych (kręconych w kółko), a więc: spławiakowej, barometrycznej, a może nawet dyfuzyjnej, o ile ta ostatnia, według znanych metod (np. metody Claassen'a) bezpośrednio zawracaną jest do baterji dyfuzyjnej. W razie stosowania na dyfuzję, z braku wody prawdziwie czystej, wody zanieczyszczonej (czego z innych względów należy jednak unikać), chlorowanie może być także korzystne, zabezpiecza bowiem soki w baterji dyfuzyjnej od niepożądanej fermentacji.

Chlor ciekły od roku bieżącego produkowany jest w Polsce przez „Państwową Fabrykę Związków Azotowych w Mościcach". W czasie kampanji 1930/31 r. wykonano próbne chlorowanie wód ściekowych w paru cukrowniach naszych; wyniki doświadczeń tych omówione są w pracy XXXIII niniejszego zbioru.

STRESZCZENIE

Autor podaje zarys kwestji chlorowania wód ściekowych w cukrowniach, streszczając prace: I. G. Farben-Industrie, prof. E. Nolte'go, inż. J. Jaskolsky'ego. Rys. 51 podaje schemat urządzenia do chlorowania „pomocniczego" strumienia wody; rys. 52 — fleometr różniczkowy, do mierzenia ilości przepływającego chloru. Autor doradza wy-

[1]) Deutsche Zuckerind., 1930 r., 55, str. 1129.

próbowanie w cukrowniach chlorowania wód brudnych, kręconych w kółko, a przedewszystkiem wody spławiakowej, przy użyciu 5 — 10 *gr* chloru na m^3 wody.

Ingénieur W. JUREWICZ.

Le chlorurage des eaux résiduaires des sucreries.

Résumé.

L'auteur donne des renseignements sur la question du chlorurage des eaux résiduaires dans les sucreries. L'auteur présente un sommaire des travaux de I. G. Farben-Industrie, du Professseur E. Nolte, de l'Ingénieur J. Jaskolsky. La Fig. 51 représente le schéma d'une installation pour le chlorurage d'un affluent „auxiliaire" d'eau; la Fig. 52 — un fléomètre différentiel pour la mesure de la quantité de chlore employé. L'auteur conseille d'essayer dans les sucreries le chlorurage des eaux sales réutilisées, en premier lieu de l'eau des transporteurs hydrauliques à betteraves, en dépensant 5 — 10 gr. de chlore par mètre cube d'eau.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Listopad 1930 r.

XXXII

Inż. W. JUREWICZ.

O chlorowaniu ścieków w cukrowniach niemieckich w 1929/30 r. *)

Z referatu „O chlorowaniu ścieków" Dr. E. Noltego, wygłoszonego na posiedzeniu stowarzyszenia techników cukrowniczych w Magdeburgu[1]) oraz z dyskusji, która następnie na tle tego odczytu się wywiązała, dowiadujemy się, iż w kampanji 1929/30 r. w Niemczech cały szereg cukrowni chlorowało swoje wody brudne. Jedne z nich jak Teutschental, Wolmirstedt, Wizenrodau, Querfurt, Alten-Dessau zastosowały chlor po raz pierwszy, tytułem próby, inne jak Rossleben, Salzwedel i Genthin zaprowadziły chlorowanie na stałe już jako środek wypróbowany, w znacznej mierze ułatwiający prowadzenie gospodarki wodnej.

Najciekawszy wynik, pod względem stosowanej dozy chloru, osiągnęła cukrownia Genthin, która już w r. 1927 i 1928 chlorowała kręconą w kółko wodę spławiakową sposobem Solvay-Werke zapomocą podchlorynu sodowego. Ponieważ podchloryn sodowy działa wolniej i mniej energicznie, niż chlor gazowy lub woda chlorowa, więc w r. 1929 wodę spławiakową traktowano tu bezpośrednio chlorem gazowym i wodą chlorową, korzystając z aparatu D-ra Ornstein'a. Fabryka przy tym sposobie mogła przez całą kampanję w ciągu 100 dni obsługiwać spławiaki jedną i tą samą wodą, zużywając na 1 m^3—**3,55** *gr* chloru, zamiast poprzednio dodawanych 10 — 15 *gr*. Pomimo tak małej ilości chloru, woda spławiakowa miała zawsze wygląd świeży oraz nie ulegała fermentacji i gniciu. Stwierdzenie możności obniżenia dozy chloru, dla utrzymania kręconej wody spławiakowej w stanie dobrym, jest bardzo cenne z powodu związanego z tem znacznego obniżenia kosztów postępowania.

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 199.
[1]) Deutsche Zuckerind. 1930, **55**, str. 1129 i dalsze.

Omawiając doświadczenia innych cukrowni, które po raz pierwszy wprowadziły chlorowanie, wymienić należy doświadczenie cukrowni Teutschental. Przeprowadzona, pod ścisłą kontrolą w czasie całej kampanji, próba ta ciekawa jest wskutek zastosowania chloru do wszystkich ścieków, łącznie z wodą dyfuzyjną i prasową, zawracanych zpowrotem do cukrowni. Wody brudne po sklarowaniu w mechanicznych odstojnikach przez zwykłe odstanie się i po oziębieniu na polach chłodzących chlorowano od samego początku kampanji sposobem Solvay-Werke. W rezultacie takiego postępowania powstrzymano procesy fermentacyjne i gnilne, przyczem pobierana zpowrotem woda, wolna od siarkowodoru, miała zawsze świeży wygląd. Oczywiście zapotrzebowanie wody czystej bardzo znacznie zmalało, wobec możności stałego zawracania wody brudnej.

Interesujące doświadczenie wykonały cukrownie Wolmirstedt i Weizenrodau, w których zastosowano nowy „Chloro-miedziowy" sposób, według patentu zgłoszonego przez D-ra Ornstein'a. Obydwie cukrownie wprowadziły ten sposób przeciwko tworzeniu się grzybów w rzekach, do których wpuszczano wody brudne. Warunki, w jakich dokonano chlorowania w obu fabrykach, tem się tylko różniły, iż w Wolmirstedt wobec istnienia dużego stawu, ścieki miały więcej czasu na odstanie się.

Co do otrzymanych wyników, to w Wolmirstedt powstrzymania tworzenia się grzybów nie osiągnięto z powodu użycia zbyt małej, nieodpowiedniej do ilości wody, aparatury. W Weizenrodau natomiast stwierdzono w kanale odpływowym w pobliżu cukrowni kompletny zanik grzybów. Jednocześnie przez urząd badań wód rzecznych i pruski urząd ziemski dla rybołówstwa ustalono przesunięcie się strefy tworzenia się grzybów o 20 *km* poniżej miejsca pierwotnego, czyli stwierdzono powstrzymanie rozwoju grzybów li tylko na pewien czas. Niezupełne osiągnięcie celu w tej ostatniej cukrowni tłumaczono dodawaniem niedostatecznej ilości miedzi, która, zgodnie z doświadczeniem w innych przemysłach, wynosić powinna 0,1 — 0,01 części ilości stosowanego chloru.

Na podstawie doświadczeń tu opisanych oraz doświadczeń z lat poprzednich, podanych przez nas w artykule „O chlorowaniu wód ściekowych w cukrowniach"[1]) Dr. E. Nolte stwierdza, iż chlor dla gospodarki wodnej w cukrowniach posiada dwie cenne własności.

Jedną taką własnością jest mocno utleniające działanie chloru. Własności tej, niestety, nie możemy wykorzystać w całej pełni, ponieważ wymagałoby to bardzo znacznego powiększenia zużycia chloru, a co za tem idzie — znacznego powiększenia kosztów. Drugą, z punktu widzenia praktycznego, najważniejszą cechą chloru, jest jego zdolność do zabijania wszelkiego rodzaju bakteryj, czyli zdolność dezynfekcyjna.

Uwzględniając tylko bakterjobójczą zdolność chloru, możemy obecnie mówić o następujących możliwościach praktycznego zastosowania omawianego środka.

Przedewszystkiem w cukrowniach, gdzie woda spławiakowa stale jest zawracana na spławiaki. Chlorowanie gwarantuje tu utrzymanie krążącej wody w stanie świeżym i wolnym od siarkowodoru. Jak widzieliśmy na przykładzie w Genthin w warunkach tych wystarczy doza chloru w wysokości około 4 gr/m^3, o ile będzie się chlorowało stale od samego początku kampanji. Przy sposobności zwracamy uwagę, iż próbne chloro-

---

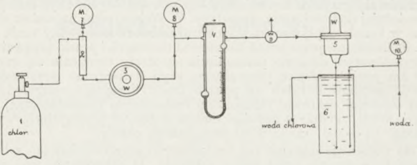
[1]) Gaz. Cukr., **67**, 1930 r., str. 613 oraz Prace niniejsze XXXI.

wanie wody spławiakowej po raz pierwszy w Polsce przeprowadziła podczas kampanji ubiegłej cukrownia ,,Gostyń"[1]).

Druga możliwość zastosowania chloru ma miejsce w cukrowniach, które, z braku wody czystej, zpowrotem pobierają do fabryki wszystkie wody brudne, a więc w pierwszym rzędzie spławiakową na spławiaki, barometryczną na skraplacze i dyfuzyjną łącznie z prasową na baterję do usuwania wysłodzonej krajanki z dyfuzorów. W przypadku tym, zawdzięczając chlorowaniu, unika się przykrych, niezdrowych warunków pracy oraz nie zanieczyszcza się warsztatu bakterjami niepożądanemi przy fabrykacji cukru.

Wreszcie trzecią możliwość użycia chloru mamy w cukrowni, która wody brudne całkowicie bądź częściowo usuwa z fabryki do niewielkiego strumyka. Chodzi tu o przeszkodzenie tworzeniu się grzybów, alg i innych wodorostów, przyczyniających się do prędkiego zarastania niewielkich rzek.

W sprawie chlorowania wody dyfuzyjnej i prasowej, celem ich zawracania na baterję dla otrzymywania soku, narazie trudno powiedzieć coś konkretnego. Doświadczenia tego rodzaju w dalszym ciągu prowadzone przez niemieckich badaczy, trzymane są w tajemnicy.



Rys. 53. Schemat chlorowania sposobem D-ra Ornstein'a.

Na zakończenie omówimy rozpowszechnione w Niemczech sposoby chlorowania.

Najczęściej stosowany jest sposób zapomocą opatentowanej aparatury D-ra G. Ornstein'a[2]). Urządzenie i przebieg samego chlorowania uwidocznia schematyczny rysunek Nr. 53.

Chlor gazowy, wydzielający się z butli (1), przechodzi kolejno przez filtr mechaniczny (2), wentyl redukcyjny (3), fleometr do mierzenia gazu (4), i przez wentyl (5), zabezpieczający wymienione przyrządy od wilgoci, do szklanego mieszadełka (6), względnie do niewielkiej wieży absorpcyjnej. W tym lub innym przyrządzie absorpcyjnym, pod wpływem bezpośredniego działania chloru gazowego na przepływający pomocniczy strumień wody brudnej, wytwarza się wodę chlorową, którą przeprowadza się właściwe chlorowanie głównej masy ścieków. Oczywiście urządzenie

[1]) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 169 oraz Prace niniejsze XXXIII.

[2]) Szczegółowy opis podaje w swojej broszurce firma ,,Chlorator-Gesellschaft m. B. H.", adres: Berlin S 14 Alexandrinenstr. 48.

posiada odpowiednią armaturę jak: dwa manometry (7 i 8) i wentyl (9) z rurą wydechową na komunikacji gazowej oraz jeden manometr (10) na komunikacji wodnej, o ile woda doprowadzona jest pod ciśnieneim.

W praktyce sposób ten okazał się prostym i tanim.

Drugim konkurencyjnym sposobem jest sposób Solvay-Werke, według którego ścieki chlorowane są podchlorynem sodowym, otrzymywanym na miejscu przez traktowanie roztworu sody chlorem gazowym. Podczas reakcji tworzenia się podchlorynu sodowego wydziela się wolny kwas węglowy, wywołujący niepożądane pienienie się chlorowanej wody brudnej. Oprócz tego środek chlorujący, jak już wyżej było zaznaczone, działa wolniej i mniej energicznie niż chlor gazowy względnie woda chlorowa. Najważniejszą jednak ujemną stroną sposobu Solvay-Werke jest to, że koszty chlorowania są wyższe, mianowicie o koszt zużywanej sody.

W roku 1929 wprowadzony został przez D-ra G. Ornstein'a nowy „Chloro-miedziowy" sposób chlorowania, polegający na traktowaniu ścieków wodą chlorową z domieszką nieznacznej ilości chlorku miedziowego.

Aparatura tu stosowana, bardzo podobna do poprzednio opisanej (patrz rys. 53), posiada dwa dodatkowe przyrządy: mierniczek do wody chlorowej i zbiornik niewielki do wytwarzania chlorku miedziowego. Dodatkowe przyrządy tak są ustawione, że część wody chlorowej idzie do ścieków chlorowanych przez mierniczek, część zaś przez zbiornik z wiórkami miedzianemi. Otrzymywany w zbiorniku roztwór chlorku miedziowego może być odprowadzony do ścieków bądź bezpośrednio, bądź po złączeniu się z wodą chlorową.

O zaletach i wadach nowego sposobu, dopiero niedawno wprowadzonego, niewiele możemy powiedzieć. Podkreślamy jedynie znany fakt, iż sole miedziowe są silnemi środkami dezynfekcyjnemi.

STRESZCZENIE.

Autor podaje wyniki nowszych doświadczeń nad chlorowaniem wód ściekowych w cukrowniach, opisując, według prof. E. Nolte'go, badania przeprowadzone w cukrowniach: Genthin, Teutschental, Wolmirstedt i inn. Podany jest też krótki opis: aparatury do chlorowania sposobem Ornstein'a (Rys. 53), sposobu Solvay-Werke i nowego sposobu Ornstein'a chlorowania wody z dodawaniem do niej nieznacznej ilości chlorku miedziowego.

Ingénieur W. JUREWICZ.

Le chlorurage des eaux résiduaires dans les sucreries allemandes en 1929/30.

Résumé.

L'auteur communique les résultats de nouvelles expériences sur le chlorurage des eaux résiduaires des sucreries, en décrivant d'après le Professeur E. Nolte les essais effectués dans les sucreries allemandes: Genthin, Teutschental, Wolmirstedt et dans d'autres. Dans le présent article on trouve aussi une brève description de l'appareillage pour le chlorurage par le procédé Ornstein (Fig. 53), une description du procédé Solvay-Werke et du nouveau procédé Ornstein du chlorurage de l'eau avec introduction d'une certaine quantité de chlorure cuivrique.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Luty 1931 r.

XXXIII

Inż. W. JUREWICZ.

Próbne chlorowanie wody brudnej. *)

W r. 1930. pod koniec kampanji, zawdzięczając uprzejmości Dyrekcji cukrowni Gostyń, obecny byłem podczas krótko trwającej próby chlorowania wody brudnej.

Wszystkie wody brudne, a więc przedewszystkiem spławiakową, barometryczną i kondensacyjne, odprowadza się z fabryki jednym wspólnym kanałem do trzech w szereg leżących, dużych ziemnych odstojników. Z trzeciego ostatniego odstojnika część ich zawraca się na spławiaki, pozostałą zaś resztę w ilości ± 350 $m^3/godz$ przepompowuje się na wyżej leżące pola drenowe. Po drenach właściwą wodę ściekową obecnie wpuszczano do niewielkiej rzeczki Kanie, poniżej miejsca brania czystej wody, a w roku suchym z braku wody odprowadza się ją powyżej miejsca brania. Cukrownia zatem stale stosuje kręcenie wody spławiakowej i tylko w latach wyjątkowych zawraca wodę drenową. Zaznaczyć należy, iż cukrownia, wobec posiadania dyfuzji „Rapid", nie ma najgorszej wody ściekowej, jaką jest woda dyfuzyjna.

Woda brudna na skutek zawracania, mimo pewnego jej odświeżania przez rozcieńczenie znaczną ilością wody barometrycznej, posiada mocno gnilny zapach i ma wygląd ciemno-szary od siarczku żelaza. Wstrętny zapach siarkowodoru unosi się w samej fabryce w pomieszczeniu płóczki buraczanej, stwarzając tam przykre warunki pracy. Również silny zapach gnilny ma prawie zupełnie czarna woda drenowa, odchodząca do rzeki, gdzie powoduje tworzenie się grzybów.

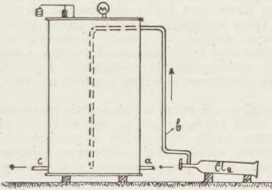
W poszukiwaniu sposobu polepszenia jakości wody drenowej Dyrekcja cukrowni zdecydowała się na przeprowadzenie próbnego chlorowania celem przekonania się, jak dalece chlor pomocnym być może w danym przypadku, oraz w jaki sposób we własnym zakresie najlepiej i najtaniej da się uskutecznić sam proces chlorowania.

W związku z tem przed rozpoczęciem kampanji w ostatnim odstojniku wód brudnych, tuż przy rurze ssącej odprowadzającej ścieki na pola drenowe, wymurowano cementowy zbiornik o trzech przedziałach. Dwa

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 169.

mniejsze przedziały, nieprzylegające bezpośrednio do rury ssącej, po wypełnieniu koksem miały służyć do przeprowadzenia samego procesu chlorowania, zaś trzeci przedział miał być studzienką przejściową do chlorowanych ścieków. Według tego projektu zamierzano dodawać chlor bezpośrednio do głównej masy wody. Wykonania urządzenia jednak do końca nie doprowadzono.

Dopiero w czasie kampanji, wychodząc z założenia innego, w warsztatach własnych zrobiono do chlorowania niewielki zbiornik żelazny o pojemności$=\pm 1{,}5$ m^3. Zbiornik ten, przedstawiony schematycznie na rysunku 54, ustawiono na ziemi nad studzienką wody chlorowanej, poprzednio już wymienioną.



Rys. 54. Zbiornik do chlorowania wody (urządzenie niewłaściwe).

Samo chlorowanie przy pomocy zbiornika wykonywano w sposób następujący. Zamknięty zbiornik, zaopatrzony w wentyl bezpieczeństwa, manometr i szkło wodowskazowe, napełniano od dołu rurą *a* wodą czystą, jednocześnie wprowadzając rurą *b* chlor gazowy z obok leżącej butli. Po napełnieniu zbiornika wodą, co miało miejsce po $\pm$ 23 minutach, wentyle w rurze *a* i *b* zamykano i wytworzoną wodę chlorową, otwierając wentyl na rurze *c*, spuszczano do ścieków. W tym przypadku chlorowano ścieki pomocniczym strumieniem wody chlorowej perjodycznie i, wobec niewielkiej pojemności zbiornika, małemi porcjami. Po kilku godzinach pracy okazało się, iż dalsze chlorowanie jest niemożliwe wskutek nagryzającego działania chloru na żelazne części zbiornika, oraz ze względu na zamarzanie chloru w butli.

Jednak, chcąc przekonać się o działaniu chloru, a jednocześnie wykorzystać bieżącą kampanję i posiadany w kilku butlach chlor, doświadczenie poprowadzono dalej, chlorując ścieki bezpośrednio z butli wstawionej do studzienki, przez którą te ciepłe ścieki przepływają. Dla lepszego nasycania wody chlorem i uniknięcia ulatniania się jego zanurzono pod wodę (prawie do samego dna studzienki) dziurkowaną w dolnej części, ołowiową rurę, doprowadzającą chlor. Tak chlorowano aż do końca doświadczenia w ciągu 60 godzin, stosując dawkę chloru w ilości 17 *gr* na 1 m^3 ścieków.

Podczas doświadczenia stale, co pewien czas, badałem wodę po chlorowaniu na zawartość wolnego chloru. Pomimo, że wodę pobierałem z rynny, tuż za pompą, w pobliżu miejsca chlorowania i że stosowano

tak znaczną dawkę chloru, ani razu nie stwierdziłem obecności wolnego chloru. Dowodziłoby to obecności w ściekach dużej ilości związków chciwie wiążących chlor, najprawdopodobniej będą to siarczki względnie wolny siarkowodór. Za znaczną zawartością wymienionych związków przemawia wygląd ścianek rynny prowadzącej ścieki, oraz szczególnie wygląd kamieni, po których z rynny ścieki, rozpryskując się, spływają na pola drenowe. Kamienie jeszcze przed chlorowaniem wyglądały tak, jakby były polane wapnem, tyle na nich osiadło białej lekko szarej siarki, wydzielonej przez utleniające działanie powietrza.

Omawiając wreszcie otrzymane wyniki stwierdzić należy, iż woda brudna po chlorowaniu, pobrana z rynny przed polem drenowem, miała, w przeciwieństwie do wody przed chlorowaniem, jasno szary wygląd oraz przyjemny zapach lekko kwaśnych wysłodków. Zmiany podobnej w wodzie drenowej nawet pod koniec chlorowania nie osiągnięto. Drenowa woda nieco tylko wyjaśniała, a zapach gnilny pozostał nadal, aczkolwiek w mniejszym stopniu. Otrzymany nieznaczny wynik przypisać należy z jednej strony zbyt krótkiemu doświadczeniu, z drugiej zaś strony bardzo znacznemu zanieczyszczeniu odstojników i pól drenowych oraz daleko posuniętym procesom gnilnym osadów, na tych urządzeniach zatrzymanych.

Przed zakończeniem opisanego doświadczenia spróbowano w podobny sposób chlorować wodę brudną, idącą na spławiaki. Po kilku godzinach otrzymano efektowny wynik, mianowicie w pomieszczeniu płóczki buraczanej skonstatowano zupełny zanik wstrętnego gnilnego zapachu tak, że robotnicy porzucili maski przeciwgazowe, w których poprzednio pracowali.

Na podstawie dokonanej próby Dyrekcja cukrowni zamierza w czasie najbliższej kampanji chlorować wody brudne od samego rozpoczęcia kampanji, odpowiednio przystosowując istniejący już cementowy zbiornik o trzech przedziałach.

Ciekły chlor w butlach dostarczyła Państwowa Fabryka Związków Azotowych w Mościcach.

STRESZCZENIE.

Podany jest opis próbnego chlorowania w cukrowni G. mieszaniny wód: spławiakowej, barometrycznej i kondensacyjnej, po przejściu ich przez odstojniki; po odstojnikach część wody zawracana jest na spławiaki, a reszta przepompowana na pola drenowe. Woda, zawracana na spławiaki, znajduje się w stanie silnego gnicia, dotyczy to również wody, która przeszła przez dreny. Chlorowano wodę po odstojnikach, dodając ok. 15 *gr* chloru na m^3 wody; woda po chlorowaniu utraciła przykry zapach siarkowodoru, a barwa jej z czarnej (siarczek żelaza) przeszła w szarą. Spróbowano też chlorować bezpośrednio wodę, wracającą na spławiaki: otrzymano szybko dobry skutek, t. j. usunięcie z niej wstrętnego gnilnego zapachu.

Ingénieur W. JUREWICZ.

Chlorurage expérimental d'une eau sale.

Résumé.

On donne une description d'un essai de chlorurage effectué dans la sucrerie G. sur un mélange des eaux venant du transporteur hydraulique,

du condenseur barométrique et de l'eau condensée dans les éléments de chauffe, ces eaux ayant subi la décantation dans les bassins de décantation. Une partie de cette eau est réutilisée dans le transporteur hydraulique à betteraves le reste est refoulé sur les champs de drainage. L'eau réutilisée dans le transporteur hydraulique est en état de putréfaction avancée, de même l'eau qui abondonne les champs de drainage. On appliqua le chlorurage à l'eau décantée en y introduisant à peu près 15 gr de chlore par mètre cube d'eau; l'eau chlorurée perdit son odeur désagréable d'acide sulfhydrique, sa couleur passa du noir (sulfure de fer) en gris. On essaya aussi de chlorurer directement l'eau réutilisée dans le transporteur hydraulique; on obtint très vite de bons résultats, c'est à dire l'élimination de l'odeur putride, fortement désagréable.

XXXIV

Prof. K. SMOLEŃSKI.

O niektórych miejscach występowania „żabiego skrzeku“ w cukrowniach *).

„Żabim skrzekiem" nazywamy śluzowate skupienia, występujące w niektórych miejscach cukrowni, często w postaci osadu, przypominającego rzeczywisty żabi skrzek lub gruboziarnisty kawior. Są to zwykle zoogleje, czyli skupienia otoczonych śluzem bakteryj „*Leuconostoc mesenterioides*". Śluz ten, chemicznie biorąc, jest „*dekstranem*", węglowodanem złożonym typu skrobi, o wzorze $(C_6H_{10}O_5)_n$[1]).

Najczęstszem, przynajmniej dawniej (przed 20—30 laty), miejscem występowania „żabiego skrzeku" były *mierniki soku surowego*, a jeszcze bardziej — *odwłókniacze soku*. Znane było także występowanie „skrzeku" w *rozcieńczonym melasie*, a niekiedy w *łapaczu ostatniego działu wyparki*.

Przed paru laty wykryliśmy obecność „dekstranu" w *zlepkach*, tworzących się w jednej z cukrowni w *cukrze białym* oraz w *mączkach dalszych rzutów*. W tej samej cukrowni skonstatowano tworzenie się „żabiego skrzeku" na *blachach pod błotniarkami II saturacji:* w odpowiednim śluzie wykryto obecność bakteryj „*Leuconostoc mesenterioides*" oraz zidentyfikowano suchą substancję śluzu, jako „dekstran".

W czasie ostatnich dwóch kampanij, pod wpływem artykułu naszego, zwrócono w cukrowniach większą uwagę na tworzenie się podejrzanych śluzów w różnych miejscach fabryki. Dzięki temu udało się wykryć występowanie „żabiego skrzeku" w takich miejscach, w których dawniej nie podejrzewano jego obecności.

Przedewszystkiem w jednej z cukrowni miał miejsce przypadek, analogiczny do opisanego przez nas w artykule „Zlepki cukrowe, zawierające dekstran". W cukrze białym zauważono śluzowate zlepki,

*) Gaz. Cukr., **66**, 1930 r., str. 59.

[1]) Prof. K. Smoleński i inż. H. Teraszkiewiczówna — „Zlepki cukrowe, zawierające dekstran", Gaz. Cukr. **63**, 1928 r., str. 53.

które nie rozpuszczały się w wodzie, rozpuszczały się natomiast przy ogrzewaniu w kwasie solnym, a otrzymany roztwór, gotowany przez czas jakiś, redukował silnie płyn Fehling'a. Był to, oczywiście, dekstran. Jednocześnie w tej samej fabryce zauważono tworzenie się na blachach błotniarek II saturacji śluzowatego osadu, w którym również rozpoznano dekstran.

W cukrowni W. chemik p. inż. A. Brodowski zbadał dokładnie śluz, który stale tworzył się *na blachach pod błotniarkami „norylowemi"*, przez które cedzony był sok rzadki, i udowodnił, że śluz ten składał się z dekstranu. Z tworzeniem się śluzu walczono przez częste czyszczenie blach i smarowanie ich kwasem karbolowym.

O tworzeniu się śluzu na blachach błotniarek soku rzadkiego informowano mnie także z paru innych fabryk.

Są więc, niewątpliwie, *blachy błotniarek II saturacji miejscem, na którem „żabi skrzek" często się sadowić lubi.* Nietrudno też zrozumieć, dlaczego tak jest. Krople soku, kapiąc na blachy, zatrzymują się tu przez czas dłuższy i przebywają w temperaturze ok. 30°—50°, sprzyjającej rozwojowi *Leuconostoc'a;* niska alkaliczność soku (zwykle 0,01—0,02; *pH*—ok. 9,0—9,3) nie przeszkadza rozwojowi bakteryj, a nawet może mu sprzyjać. Wobec tego, że blachy błotniarkowe albo wogóle nie są myte albo myte są powierzchownie tylko, a przytem często wodą również zakażoną *Leuconostoc'em*, nic dziwnego, że „żabi skrzek", raz się na blachach tych zagnieździwszy, może na nich wegetować tygodniami.

Z blach błotniarkowych „żabi skrzek" dostaje się częściowo do soku w rynnie, gdzie część dekstranu ulega rozpuszczeniu i przejściu do soku. Jeżeli ilość dekstranu, który przeszedł do soku, jest nieco większa, to przy gotowaniu cukrzycy może on wydzielić się w postaci śluzu, dającego następnie dekstranowe zlepki w cukrze. Przypuszczamy, że dekstran jest znacznie częstszym gościem w cukrach naszych, szczególnie w mączkach dalszych rzutów, niż to jest nam dzisiaj wiadomo. Jest też częstym składnikiem melasów.

W czasie kampanji bieżącej wykryliśmy też jeszcze jedno miejsce, w którem *Leuconostoc* rozwijać się lubi. Jest niem *zbiornik w wirowni, w którym rozrabia się ultramarynę z wodą do zabielania cukru.* Z jednej z cukrowni przysłano nam do zbadania jakiś ziarnisty śluzowaty osad, który powstał na dnie wskazanego zbiornika, wyrażając przypuszczenie, że jest to krochmal, którym zafałszowana być mogła ultramaryna. Nadesłana jednak ultramaryna domieszki krochmalu (skrobi) nie wykazała, śluzowate natomiast ziarna wykazały głównie cechy dekstranu. Przy objeździe cukrowni wykryliśmy identyczne zjawisko jeszcze w drugiej cukrowni.

„Żabi skrzek" niezależnie od miejsca, w którem występuje, jest zawsze szkodnikiem, którego tolerować nie należy, pamiętając o tem, że wszędzie gdziekolwiek trafi na soki (roztwory cukru) o niezbyt wysokiem stężeniu i niedostatecznie gorące (za wyjątkiem soków o bardzo wysokiej alkaliczności, jak sok defekowany, a może i sok I saturacji) — wywołać może fermentację, „dekstranową", niszczącą większe ilości cukru.

Środki do uniknięcia zakażenia soków „żabim skrzekiem" są te same, co wogóle środki do uniknięcia rozwoju drobnoustrojów, a więc:

1) utrzymanie całej fabryki, zarówno naczyń jak pomieszczeń, we wzorowej czystości;

2) unikanie stykania się buraków, a tem bardziej krajanki i soku surowego, z wodą brudną, zakażoną drobnoustrojami;

3) utrzymywanie soków w wysokiej temperaturze.

O ile „żabi skrzek" się już ukazał, wtedy należy go zniszczyć, stosując energiczniejsze zabiegi, jako to:

a) działanie wysokiej temperatury, np. parowanie naczyń przez czas dłuższy żywą parą,

b) lub miejscowe działanie antyseptyków, takich jak: kwas karbolowy (surowy), formalina, roztwór fluorku sodu, wapno bielące i inne.

C. L. C. rozpoczęło niedawno organizację działu mikrobiologicznego; w miarę rozwoju działalności tego działu, niejednokrotnie zapewne powrócimy do tematów poruszonych w artykule niniejszym.

STRESZCZENIE.

Najczęściej wskazywanem miejscem występowania „żabiego skrzeku" (*Leuconostoc mesenterioides*) są mierniki soku surowego i odwłókniacze soku. Autor wykrył dawniej obecność dekstranu w zlepkach, zawartych w cukrze białym i w mączkach żółtych oraz tworzenie się „żabiego skrzeku" na blachach pod błotniarkami II saturacji. W ostatnich paru latach podobne zjawiska wykryto w kilku cukrowniach; blachy błotniarek II są jednem z ulubionych miejsc występowania „żabiego skrzeku". W paru znów cukrowniach wykryto go w zbiorniku, w którym rozrabia się ultramarynę z wodą do zabielania cukru. Powstawaniu „żabiego skrzeku" należy energicznie przeciwdziałać, stosując odpowiednie środki (czystość, wysoką temperaturę, antyseptyki).

Professeur K. SMOLEŃSKI.

Quelques endroits de l'apparition du „frai de grenouille" dans les sucreries.

Résumé.

Les endroits les plus souvent accusés de l'apparition du „frai de grenouille" (Leuconostoc mesenterioides) sont les bacs-mesureurs et les épulpeurs du jus brut. L'auteur avait découvert, il y a quelques années, la présence du dextrane dans les grugeons, contenus dans le sucre blanc et dans les sucres roux, et constata la formation du „frai de grenouille" sur les tôles placés sous les filtres-presses de la II-me carbonatation. Au cours des années dernières de pereils phénomènes avaient été découverts dans plusieurs sucreries; les tôles des filtres-presses de la II-me carbonatation sont les endroits préférés de l'apparition du „frai de grenouille". Dans plusieurs autres sucreries on constata la présence du „frai de grenouille" dans les bacs servant au mélange du bleu d'outremer à l'eau employée pour le clairçage du sucre blanc. Il faut énergiquement réagir contre la formation du „frai de grenouille" en appliquant des moyens préventifs (propreté, température élevée, antiseptiques).

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Grudzień 1929 r.

XXXV

Inż. JERZY ZALESKI.

Kilka słów o środku antyseptycznym pod nazwą „Lystonol". *)

Co jakiś czas ukazują się na rynku krajowym nadzwyczajne preparaty, przeciwdziałające rozmaitym zakłóceniom przy fabrykacji cukru; więc są to preparaty, przeszkadzające tworzeniu się osadów na wyparce, środki ułatwiające gotowanie i t. d.

Jednym z takich nadzwyczajnych środków, mających jakoby niszczyć fermentację soków i odcieków i wydzielanie się gazów na dyfuzji — jest t. zw. „Lystonol".

Płyn „Lystonol" otrzymaliśmy bezpośrednio z Francji od firmy Laboratoires de Chimie Appliquée, Paris, Rue du Cardinal Mercier Nr 10. Jest to płyn zabarwiony żółtawo, o słabym zapachu.

Według listów wyżej wspomnianej firmy oraz orzeczeń niektórych fabryk zagranicznych, „Lystonol", dodany do soków w ilości około *20—40 gramów na tonnę buraków*, niszczy jakoby „fermentację pienistą" i wydzielanie się gazów, nie zmienia zaś zasadniczo składu soków, to znaczy nie powiększa tworzenia się inwertu, a nawet odwrotnie, przeciwdziała rozkładowi cukru, oraz ciemnieniu soków, jako też zwiększeniu kwasowości.

Listy wspomnianej firmy zostały poparte świadectwami laboratoryjnych doświadczeń, przeprowadzonych przez Głównego Chemika Nosoff'a (Sucrerie Centrale d'Arras) oraz p. J. Zamaron, chemika-eksperta przy Trybunale Sekwany i t. p.

Otrzymany płyn poddaliśmy analizie, rezultat której podajemy poniżej:

*) Gaz. Cukr. **66**, 1930 r., str. 653.

	Wyniki analizy
Wody	72,43%
Aldehydu mrówkowego	0,79%
Kwasu mrówkowego	ślady
Cynku	3,85%
Chloru	15,07%
Sodu	6,73%
Wapnia	0,14%
Bezwodnika siarkowego	0,32%
Amonjaku	0,19%
Żelaza	0,12%
	Z przeliczenia
$ZnCl_2$	8,03%
$NaCl$	17,07%
$CaSO_4$	0,46%
$FeCl_2$	0,27%
NH_4Cl	0,56%

Z wyniku analizy widać, że środkiem, który w preparacie tym działać może antyseptycznie, — jest chlorek cynku i drobne ilości formaliny.

Poza tem znajdujące się tam składniki są obojętne i są prawdopodobnie zanieczyszczeniem, znajdującem się już w użytej wodzie, lub w technicznym chlorku cynku. Sól kuchenna zaś jest albo wynikiem użycia do fabrykacji bezpośrednio solanki, lub też dodana jest w celu powiększenia ciężaru gatunkowego, względnie ilości suchej substancji preparatu.

Chlorek cynku, a także drobne ilości formaldehydu, użyte w rozcieńczeniu podanem przez firmę: 20—40 gramów na tonnę buraków — nie może, zdaniem naszem, działać antyseptycznie, gdyż z rachunku wypada, że jest to dodatek 0,002—0,004% „Lystonolu" o zawartości 8% chlorku cynku.

Próby laboratoryjne, przeprowadzone przez pp. Nosoff'a i Zamaron'a, były robione przy dodaniu dużo większej ilości „Lystonolu" (0,5—2,5%).

Rezultatem naszego badania był list wysłany do firmy, wyrabiającej „Lystonol", na który dostaliśmy odpowiedź w dniu 13 maja r. b.; z odpowiedzi tej podajemy poniżej wyjątek tego rodzaju:

> „Przy badaniu produktów takich, jakie one są, możemy rzeczywiście przypuszczać, że 20—40 gramów „Lystonolu" na tonnę buraków, zastosowanego na baterji dyfuzyjnej, jest antyseptykiem za słabym, aby zapobiec fermentacji, lub zatrzymać ją. Jeżeli jednak przyjąć pod uwagę sposób wyrobu „Lystonolu" (metodą specjalną) jego ozonifikację (ozonification) i napromieniowanie (irradiation) przed i po wyrobie, WPanowie zdadzą sobie sprawę, że zwłaszcza napromieniowanie (irradiation) wywołuje efekt w sokach, sam zaś produkt „Lystonol" jest tylko odpowiednim przenośnikiem".

Tego rodzaju tłumaczenie oddziaływania „Lystonolu" na soki jest jednak nieco dziwne, a to z następujących powodów.

Badany preparat nie zawiera czynnego tlenu, więc choćby uprzednio był poddany działaniu ozonu, jego własności antyseptyczne przez to zwiększone nie są.

Co zaś do drugiego argumentu, mianowicie napromieniowania (irradiation), to tego rodzaju manipulacja, np. działanie promieni pozafiołkowych, jest bardzo pożyteczna dla zniszczenia bakteryj i innych mikroorganizmów, ale jedynie w ośrodku, który zostaje napromieniowany, np. mleko i t. p. Trudno zaś uwierzyć, ażeby samo ciało, czy płyn napromieniowany działał antyseptycznie.

Może zresztą firma ma na myśli, iż preparat jej zawiera emanację radu, wykrywaną np. w niektórych solankach.

Pomimo naszych wątpliwości co do działania „Lystonolu" w rozcieńczeniu 20—40 gramów na tonnę buraków, postaramy się jednak w czasie nadchodzącej kampanji przeprowadzić odpowiednie badania na warsztacie fabrycznym.

STRESZCZENIE.

Zanalizowano próbkę nowego środka antyseptycznego pod nazwą „Lystonol". Znaleziono, iż jest to roztwór wodny ok. 8% chlorku cynku i ok. 17% chlorku sodu. Siła dezynfekcyjna takiego roztworu, w którym antyseptyczne własności posiada tylko chlorek cynku, winna być nieznaczna.

Ingénieur J. ZALESKI.

Quelques mots sur le produit antiseptique, dit le „Lystonol".

Résumé.

On analysa un échantillon d'un nouveau produit antiseptique, dit le „Lystonol". On trouva que ce produit était une solution aqueuse de 8% de chlorure de zinc et de 17% de chlorure de sodium. Le pouvoir désinfectant d'une pareille solution, dans laquelle le chlorure de zinc seul possède des propriétés antiseptiques, ne doit pas être considérable.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Maj 1930 r.

XXXVI

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. W. JUREWICZ.

„Lystonol" jako antyseptyk.*)

Pod nazwą „Lystonol" francuska firma „Laboratoires de Chimie Appliquée" rozpowszechnia środek, podobno bardzo dobrze przeciwdziałający wydzielaniu się gazów na dyfuzji i zabezpieczający soki i odcieki od fermentacji.

Badanie analityczne omawianego środka przeprowadzone zostało na początku zeszłego roku przez p. inż. J. Zaleskiego w Centralnem Laboratorjum Cukrowniczem[1]). Analiza wykazała, iż nowy środek dezynfekcyjny jest wodnym roztworem, zawierającym:

72,82% wody,
17,07% chlorku sodowego ($NaCl$),
8,03% chlorku cynkowego ($ZnCl_2$),
0,79% aldehydu mrówkowego ($HCHO$),
0,46% siarczanu wapnia ($CaSO_4$),
0,27% chlorku żelazawego ($FeCl_2$),
0,56% chlorku amonu (NH_4Cl).

Jak widzimy, lystonol zawiera dwa składniki o własnościach antyseptycznych, mianowicie: chlorek cynkowy i aldehyd mrówkowy. Pozostałe składniki nie mają własności antyseptycznych; sól kuchenną uży-

*) Gaz. Cukr., **69**, 1931 r., str. 367.

1) Gaz. Cukr., **66**, 1930 r., str. 653 oraz Prace niniejsze XXXV.

to, prawdopodobnie, w celu powiększenia ciężaru gatunkowego lystonolu, a reszta stanowi przypadkowe zanieczyszczenia preparatu.

Wyniki badań analitycznych wraz z opinją, wyrażającą wątpliwość co do skuteczności działania lystonolu przy jego użyciu w ilości 20—40 *gr* na tonnę buraków, przesłaliśmy firmie. W odpowiedzi otrzymaliśmy parę broszur oraz szereg pism reklamowych, zawierających dodatnie opinje dyrektorów poszczególnych cukrowni: francuskich, hiszpańskich i bułgarskiej.

Wśród stosu materjału reklamowego znaleźliśmy prace doświadczalne, przeprowadzone z lystonolem przez znanego cukrownika francuskiego p. J. Zamaron'a oraz p. M. Nosoff'a, które w streszczeniu poniżej podajemy.

Przedewszystkiem omówimy badania p. M. Nosoff'a[1]). Badacz ten wykonał szereg prób z lystonolem, stosując go do soku dyfuzyjnego w warunkach laboratoryjnych i w warunkach warsztatowych. W ostatnim przypadku lystonol wprowadzano do baterji dyfuzyjnej.

Badania laboratoryjne polegały na dodawaniu antyseptyka do soku o znanej zawartości cukru przemienionego i o znanej kwasowości, który następnie ogrzewano na kąpieli wodnej, bądź też przez dłuższy czas przechowywano w temperaturze pokojowej. Równolegle, celem porównania, wykonano odpowiednie próby z sokiem bez lystonolu oraz z sokiem z dodatkiem formaliny lub dwusiarczynu.

Oznaczając w każdej poszczególnej próbie zawartość cukru przemienionego i porównywując otrzymane wyniki, p. M. Nosoff stwierdza, iż rozkład cukru jest daleko mniejszy w soku zawierającym około **0,05**% lub około **0,2**% lystonolu, niż w soku o zawartości 0,2% formaliny, względnie 0,2% dwusiarczynu. Stwierdził on również mniejszy wzrost cukru przemienionego i kwasowości w soku z lystonolem, niż w próbach zawierających sam tylko sok dyfuzyjny.

W badaniach, przeprowadzonych na warsztacie fabrycznym, okazało się, iż lystonol, użyty do soku na baterji dyfuzyjnej, w znacznej mierze zapobiega rozkładowi cukru. Szczególnie to się uwidoczniło przy powolnym biegu wysładzania krajanki w dyfuzorach. Autor nie wskazuje, jaką ilość lystonolu stosowano w doświadczeniach fabrycznych.

Zaznaczamy, iż w badaniach tych brak jest doświadczeń z ilościami lystonolu, zalecanemi przez firmę, a mianowicie z 20 i 40 *gr* lystonolu na tonnę buraków, czyli z roztworami o stężeniu 0,002% lub 0,004%.

Podobne wyniki otrzymał p. J. Zamaron. W badaniach laboratoryjnych, polegających na przechowywaniu soku dyfuzyjnego z różnemi ilościami lystonolu (od **0,5**% i wyżej), stwierdził on, iż lystonol bardzo znacznie zapobiega rozkładowi cukru. Np. w soku o zawartości **0,5**% lystonolu, po 10 dniach stania w temperaturze pokojowej, zmniejszenie się cukru w procentach wynosiło 1,69%, wówczas, gdy w soku bez lystonolu w tychże warunkach ubyło 9,68% pierwotnej zawartości cukru. Ponadto na podstawie doświadczeń warsztatowych przekonał się on, że 20—40 *gr* lystonolu na tonnę buraków, dodane do soku dyfu-

[1]) Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist. **47**, 1930, 185.

zyjnego na baterji dyfuzyjnej, powstrzymuje fermentację i usuwa pienienie się soku.

Pomimo powyżej przytoczonych badań, wątpliwości nasze co do przydatności omawianego środka w praktyce cukrowniczej nie zostały usunięte. Chcąc przekonać się o rzeczywistej sile dezynfekcyjnej reklamowanego antyseptyka, postanowiliśmy wykonać odpowiednie doświadczenia laboratoryjne oraz przeprowadzić badania na większą skalę w cukrowniach, korzystając z większej ilości lystonolu, nadesłanego nam przez firmę.

Badania laboratoryjne przeprowadził p. inż. P. Wojcieszak w Politechnice Warszawskiej pod kierunkiem p. profesora Dr. inż. W. Iwanowskiego, badania zaś w cukrowniach wykonaliśmy we własnym zakresie, podczas kampanji ubiegłej, w końcu listopada i na początku grudnia 1930 roku, w cukrowniach Józefów i Wierzchosławice.

Metodyka **badań laboratoryjnych** oraz otrzymane wyniki, według nadesłanego nam z Politechniki Warszawskiej materjału doświadczalnego, przedstawiają się w sposób następujący.

Do badań wzięto brzeczkę piwną, niechmieloną, o stężeniu około 6° Bal-ga, którą po sklarowaniu porozlewano do kolbek, odmierzając do każdej po 25 *cm*³. Kolbki zatkano korkiem z waty i przesterylizowano dwukrotnie w sterylizatorze Kocha w temperaturze 102°—103° C. w ciągu 20 minut, licząc od chwili wydzielania się pary ze sterylizatora. Następnie do każdej kolbki dodawano w warunkach sterylnych (w szafce Hansen'a) antyseptyk w ilościach określonych oraz zakażano odpowiedniemi drobnoustrojami. Zakażenia drobnoustrojami dokonywano również na brzeczce niezawierającej antyseptyka, a to w celu porównania rozwoju mikroorganizmu na brzeczce z antyseptykiem i bez niego. Badania przerobiono z następującemi drobnoustrojami:

1) Drożdże winiarskie „Tokay".

2) Bakterje kwasu mlekowego; krótkie i długie pałeczki, wzięte z naturalnego soku kiszonej kapusty.

3) Bakterje kwasu masłowego, gatunku „Granulobacter saccharobutyricum", rozkładające glukozę na kwas masłowy, wodór i dwutlenek węgla i

4) Pleśń „Penicillium glaucum".

Po zakażeniu brzeczki drobnoustrojami, kolbki wstawiono do cieplarki o stałej temperaturze 25° C. Rozwój mikroorganizmów obserwowano po 24, 48, 72, 96, 120 i 144-ch godzinach, odnotowując poczynione spostrzeżenia, które podajemy na tablicy I. Poszczególne znakowania na tablicy oznaczają:

+++, że drobnoustrój na brzeczce, zakażonej antyseptykiem, rozwija się tak samo, jak na brzeczce bez antyseptyka.

++, że wzrost mikroorganizmu jest nieznacznie opóźniony w porównaniu ze wzrostem na brzeczce bez antyseptyka.

+, że stopień rozwoju mikroorganizmu wybitnie jest zmniejszony i wreszcie

— wskazuje na zupełny zanik wzrostu.

TABLICA I.

Antyseptyczne działanie: lystonolu, formaliny i fenolu na różne drobnoustroje.

Antyseptyk		Drobnoustroje												
Rodzaj	Stężenie w %%-ach	Drożdże „Tokay"				Bakterje kwasu mlekowego				Pleśń Penicillium glaucum			Bakterje kwasu masłowego	
Lystonol	0	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++ [1]	+++	+++
	0,002	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++ [1]	+++	+++
	0,01	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++ [1]	+++	+++
	0,05	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++ [1]	+++	+++
	0,10	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++ [1]	+++	+++
	0,50	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++ [1]	+++	+++
	2,50	+	++	++	++	+	++	+++	+++	++	+++	+++	++	++
	5,00	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	10,00	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Formalina 40%-owa	0	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
	0,025	++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++
	0,125	+	++	++	++	+	++	+++	+++	++	+++	+++	–	–
	0,250	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	++	–	–
	1,25	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	2,50	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fenol	0	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
	0,02	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
	0,10	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++
	0,25	–	–	–	+	–	–	–	+	–	+	+	–	+
	0,50	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	1,00	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	5,00	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Po upływie jakiego czasu poczyniono obserwacje. Czas w godzinach.		24	72	96	144	24	72	96	144	48	96	120	96	120

[1]) Zauważono owocowanie pleśni. Przy większych stężeniach oraz przy innych antyseptykach pleśń po 2-ch tygodniach jeszcze nie zaowocowała.

Z przytoczonych danych wynika, że:

1) Lystonol jest stosunkowo słabym antyseptykiem. Hamujące działanie jego na rozwój mikroorganizmów uwydatnia się dopiero przy stężeniu około 0,5%, zaś powstrzymanie rozwoju następuje przy stężeniu około 5% i

2) Lystonol w porównaniu z 40%-ą formaliną jest antyseptykiem mniej więcej 20-krotnie słabszym, a w porównaniu z fenolem—10 krotnie.

Przystępując do opisu **badań fabrycznych**, w pierwszym rzędzie omówimy wstępne badania z lystonolem, poczynione w laboratorjum cukrowni Józefów. W badaniach tych chodziło nam o stwierdzenie wpływu różnych ilości lystonolu na trwałość jednego i tego samego soku dyfuzyjnego, przechowywanego w jednakowych warunkach.

Dla przeprowadzenia doświadczeń pobrano z miernika sok dyfuzyjny, który po jednym litrze rozlano do dziewięciu flaszek dwulitrowych. Następnie do wszystkich flaszek, za wyjątkiem jednej, dodawano różne ilości lystonolu (0,005%; 0,01%; 0,05%; 0,1%; 0,5%; 2,5%; 5% i 10%) i po dobrem wymieszaniu z każdej butli odebrano sok do oznaczenia polaryzacji i do oznaczenia kwasowości. Sok pozostały we flaszkach po zakorkowaniu watą, przechowywano w laboratorjum w temperaturze około 25° C., oznaczając co pewien czas jego polaryzację i kwasowość. Wyniki doświadczeń zestawione są w tablicy II.

Do polaryzacji brano 100 cm^3 soku do kolby miarowej na 100/110 cm^3, dolewano 10 cm^3 zasadowego octanu ołowiu i po mocnem skłóceniu i przecedzeniu, przesącz polaryzowano w 200 *mm* rurce. Otrzymane wyniki dla lepszego zorjentowania się przedstawiliśmy w ten sposób, że pierwotną polaryzację soku w każdej poszczególnej próbie przyjęliśmy za 100, odpowiednio do tego przeliczając pozostałe wyniki.

Przy sposobności nadmieniamy, iż podczas cedzenia soków stwierdziliśmy złe sączenie się ich w tych próbach, gdzie spadek polaryzacji, względnie wzrost kwasowości był dość znaczny. W tablicy II i III wyniki polaryzacji, podane grubym drukiem, oznaczają, że sączenie się soku w danym przypadku było bardzo powolne.

Co zaś dotyczy kwasowości, wyrażanej przez nas ilością $cm^3 \frac{n}{1} NaOH$, zużytych na zobojętnienie 100 cm^3 soku, to oznaczenia te wykonywaliśmy w zwykły sposób, miareczkując 5 cm^3 soku roztworem $\frac{n}{10} NaOH$, wobec fenoloftaleiny.

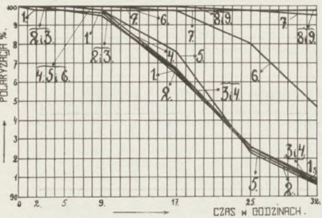
Dane doświadczalne, zestawione w tablicy II, przedstawione są zapomocą dwóch wykresów, z których jeden (Rys. 55) zawiera krzywe spadku polaryzacji, a drugi (Rys. 56) — krzywe wzrostu kwasowości przechowywanych prób soku dyfuzyjnego. Krzywe na obydwu rysunkach ponumerowane są, odpowiednio do prób tak, że

1) oznacza sok bez lystonolu,
2) „ „ z 0,005% lystonolu,
3) „ „ z 0,01% „
4) „ „ z 0,05% „
5) „ „ z 0,10% „
6) „ „ z 0,50% „
7) „ „ z 2,50% „
8) „ „ z 5,0% „
9) „ „ z 10,0% „

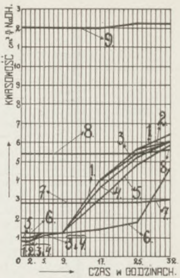
TABLICA II.

Zmiany polaryzacji i kwasowości przy przechowywaniu soku dyfuzyjnego z dodatkiem różnych ilości lystonolu.

Czas stania w godzinach	Próba 1.		Próba 2.		Próba 3.		Próba 4.		Próba 5.		Próba 6.		Próba 7.		Próba 8.		Próba 9.	
	Sok dyfuzyjny z różnemi ilościami lystonolu a mianowicie:																	
	bez		0,005%		0,01%		0,05%		0,10%		0,50%		2,50%		5,00%		10,00%	
	Pol.	Kwas.	Pol.	Kwas.	Pol.	Kwas.	Pol.	Kwas.	Pol.	Kwas.	Pol.	Kwas.	Pol.	Kwas.	Pol.	Kwas.	Pol.	Kwas.
0	100	0,8	100	0,8	100	0,8	100	0,8	100	1,0	100	1,2	100	2,8	100	5,4	100	12,0
2	99,8	0,8	100	0,8	100	0,8	100	0,8	100	1,0	100	1,2	100	2,8	100	5,4	100	12,0
5	99,8	1,2	99,8	1,2	99,8	1,1	100	1,1	100	1,2	100	1,2	100	2,8	100	5,4	100	12,0
9	99,65	1,2	99,5	1,2	99,5	1,2	99,8	1,2	99,8	1,2	99,8	1,2	100	2,8	100	5,4	100	12,0
17	**96,4**	4,0	**96,5**	4,0	**96,7**	4,0	**96,7**	3,6	**97,6**	3,0	99,8	1,4	99,8	2,8	100	5,4	100	12,0
25	**92,6**	5,6	**92,4**	5,6	**92,6**	5,4	**92,6**	5,2	**92,3**	4,8	98,0	1,8	99,8	2,8	99,8	5,4	99,8	12,2
32	**90,9**	6,4	**90,7**	6,0	**90,8**	6,0	**90,8**	6,0	**90,6**	5,8	**94,7**	4,6	99,5	3,0	99,8	5,6	99,8	12,2



Rys. 55. Krzywe spadku polaryzacji próbek soku dyfuzyjnego z dodatkiem różnych ilości lystonolu.



Rys. 56. Krzywe wzrostu kwasowości próbek soku dyfuzyjnego z dodatkiem różnych ilości lystonolu.

Z danych tego doświadczenia widzimy, że dopiero przy użyciu **0,5%** lystonolu (krzywa 6) daje się zauważyć w wyraźnym stopniu konserwujące oddziaływanie jego na sok dyfuzyjny. Właściwe działanie występuje przy 2,5%-owej zawartości antyseptyka (krzywa 7), co w zupełności zgadza się z doświadczeniem bakterjologicznem Politechniki Warszawskiej.

Równolegle z badaniem laboratoryjnem w tejże cukrowni przeprowadziliśmy doświadczenie z lystonolem na warsztacie fabrycznym, stosując go do soku na baterji dyfuzyjnej.

W ciągu 21 godzin antyseptyk w *ilości 0,005%* na buraki (nieco więcej, niż proponuje firma) stale dodawany był *do wody* idącej na otrzymywanie soku na baterji dyfuzyjnej. Po 6-godzinnej dezynfekcji oraz w końcu doświadczenia pobrano jednolitrowe próby soku, które, przechowywując w laboratorjum w temperaturze około 25° C., badaliśmy w taki sam sposób, jak przy badaniu wstępnem.

Otrzymane wyniki poniżej podajemy w zestawieniu w tablicy III oraz w postaci wykresów na Rys. 57 i 58. Krzywe na wykresach oznaczone rzymską I dotyczą soku, pobranego po 6 godzinach dezynfekowania baterji, a oznaczone rzymską II dotyczą soku, pobranego w końcu doświadczenia. Dla porównania na tychże wykresach podajemy krzywe spadku polaryzacji i wzrostu kwasowości (arabska 1) dla soku bez lystonolu, które otrzymaliśmy podczas badań wstępnych.

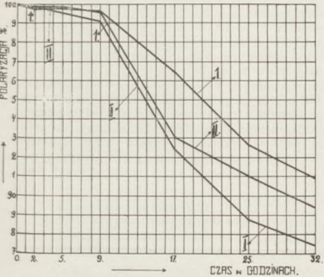
Porównywując wyniki badań soku przed dezynfekowaniem (krzywe 1) z wynikami badań soku po 6 i 21 godzinach dezynfekowania baterji (krzywe I i II), znajdujemy, że lystonol, stosowany w ilości ok. 50 *gr* na tonnę buraków, nie wywarł żadnego wpływu na trwałość soku podczas dłuższego jego przechowywania.

Większy spadek polaryzacji i większy wzrost kwasowości w sokach dezynfekowanych, aniżeli w soku bez lystonolu, tłumaczy się prawdopodobnie zmienną jakością przerabianych buraków.

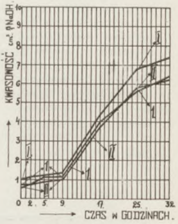
TABLICA III.

Zmiany polaryzacji i kwasowości soku dyfuzyjnego przy dodawaniu lystonolu na baterji dyfuzyjnej w cukrowni Józefów.

Czas stania w godzinach	Próba I. Sok bez lystonolu		Próba I. po 6 godz. dezynfekcji baterji		Próba II. po 21 godz. dezynfekcji baterji	
	Pol.	Kwas.	Pol.	Kwas.	Pol.	Kwas.
0	100	0,8	100	1,0	100	0,6
2	99,8	0,8	99,9	1,2	99,9	0,8
5	99,8	1,2	99,6	1,3	99,9	0,9
9	99,65	1,2	99,1	1,4	99,6	1,0
17	**96,4**	4,0	**92,4**	4,4	**93,0**	3,8
25	**92,6**	5,6	**88,7**	6,8	**91,0**	5,8
32	**90,9**	6,4	**87,4**	7,4	**89,4**	6,2



Rys. 57. Krzywe spadku polaryzacji soku dyfuzyjnego przy dodawaniu lystonolu na baterji dyfuzyjnej w cukrowni Józefów.



Rys. 58. Krzywe wzrostu kwasowości soku dyfuzyjnego przy dodawaniu lystonolu na baterji dyfuzyjnej w cukrowni Józefów.

Jednocześnie zaznaczamy, iż pracując z lystonolem ani na baterji, ani na dalszych stacjach fabrycznych nie zauważyliśmy, w wyniku pracy, żadnych zmian.

Nie poprzestając na opisanej próbie, wykonanej w fabryce, przerabiającej zdrowe buraki przy użyciu na dyfuzji zupełnie czystej wody, postanowiliśmy przeprowadzić jeszcze jedno doświadczenie w innej cukrowni, gdzie z tych lub innych względów można było się spodziewać zwiększonej działalności bakteryj na baterji dyfuzyjnej.

W tym celu wybraliśmy cukrownię Wierzchosławicką. W cukrowni tej z braku wody czystej wysłodzona krajanka z dyfuzorów wypychana jest zapomocą wody brudnej. Wodę czystą i wodę brudną doprowadza się dwiema odrębnemi komunikacjami, które na terenie samej baterji łączą się w jeden wspólny przewód. Przy takiem urządzeniu podczas nabierania sokiem świeżo naładowanego dyfuzora pewna ilość wody brudnej o zgniłym zapachu, pozostała we wspólnej rurze przy wypychaniu wysłodków, dostaje się zawsze do soku, zakażając go różnemi drobnoustrojami.

Samo doświadczenie w cukrowni Wierzchosławickiej, tak jak i poprzednio, polegało na dezynfekowaniu baterji przez pewien czas różnemi ilościami lystonolu, a następnie na stwierdzeniu trwałości soków dezynfekowanych podczas ich przechowywania w temperaturze 25° C. Ogółem wykonano 3 doświadczenia i pobrano następujące próby:

Próba 1 — sok z miernika przed dodawaniem lystonolu.

Próba 2 — sok z baterji po 8-godzinnem dodawaniu *0,005%* lystonolu (50 *gr* na tonnę) bezpośrednio *na krajankę* do każdego ładowanego dyfuzora.

Próba 3 — sok z baterji, na której w dalszym ciągu przez 8 godzin dodawano: *0,002%* lystonolu bezpośrednio *do* ładowanej *krajanki* i *0,003% do wody* czystej, idącej na dyfuzję, a więc razem 0,005% lystonolu i

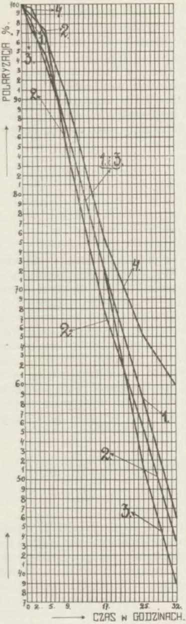
Próba 4 — sok z baterji, na której w dalszym ciągu przez 12 godzin dodawano *0,004%* bezpośrednio *do* ładowanej *krajanki* i *0,006% do wody* czystej. W porównaniu z próbą 3-cią dodawano tu lystonol w ilości dwukrotnie większej (100 *gr* na tonnę).

Stwierdzenie trwałości wymienionych prób soku dyfuzyjnego wykonaliśmy metodą, podaną przy opisie badań laboratoryjnych w cukrowni Józefów. Wyniki badań poszczególnych prób ilustruje nam tablica IV oraz wykresy na Rys. 59 i 60, z których pierwszy posiada skalę rzędnych dwukrotnie mniejszą w porównaniu z rysunkami 55 i 56. Jednocześnie, dla należytego oświetlenia osiągniętych rezultatów, zaznaczamy, że próby 1, 2 i 3 pobierane były podczas przerobu buraków przez dłuższy czas przechowywanych w otwartych spławiakach na placu fabrycznym, a więc buraków zleżałych i nieco popsutych, zaś 4 próba dotyczy buraków zdrowych.

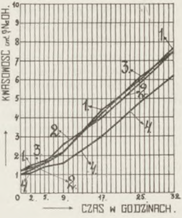
TABLICA IV.

Zmiany polaryzacji i kwasowości soku dyfuzyjnego przy dodawaniu lystonolu na baterji dyfuzyjnej w cukrowni Wierzchosławickiej.

Czas stania w godzinach	Próba 1 bez lystonolu		Próba 2 po 8 godz. dezynfekcji baterji		Próba 3 po 16 godz. dezynfekcji baterji		Próba 4 po 28 godz. dezynfekcji baterji	
	Pol.	Kwas.	Pol.	Kwas.	Pol.	Kwas.	Pol.	Kwas.
0	100	1,2	100	1,0	100	1,2	100	1,0
2	98,2	1,4	98,8	1,3	97,3	1,5	99,6	1,1
5	93,6	1,6	97,2	1,6	94,8	1,7	96,7	1,4
9	87,4	2,2	85,3	2,6	87,5	2,2	90,7	1,6
17	72,6	4,4	67,8	4,0	72,4	4,3	75,6	3,0
25	58,9	6,0	55,5	5,8	51,4	6,1	65,3	4,8
32	46,0	7,6	43,1	7,4	38,8	7,4	60,0	6,2



Rys. 59. Krzywe spadku polaryzacji soku dyfuzyjnego przy dodawaniu lystonolu na baterji dyfuzyjnej w cukrowni Wierzchosławickiej.



Rys. 60. Krzywe wzrostu kwasowości soku dyfuzyjnego przy dodawaniu lystonolu na baterji dyfuzyjnej w cukrowni Wierzchosławickiej.

Na podstawie przytoczonych danych stwierdzamy, iż lystonol, zastosowany na baterji dyfuzyjnej w ilości 50 *gr* na tonnę buraków, nie zapobiega rozkładowi cukru w soku surowym. Pewna poprawa trwałości soku, zauważona przy użyciu dwukrotnie większej ilości lystonolu i po 28-godzinnem stosowaniu go (próba 4, krzywe 4) na baterji nie może być całkowicie przypisana działaniu tego antyseptyka, ponieważ pod koniec doświadczenia przerabiano daleko lepsze buraki, niż na początku, kiedy została pobrana próba niedezynfekowanego soku (próba 1, krzywe 1).

Zaznaczamy, że na całym warsztacie nie zauważyliśmy ani dodatnich, ani ujemnych zmian na skutek wprowadzenia lystonolu do soku dyfuzyjnego.

Reasumując wyniki otrzymane przy poszczególnych badaniach naszych oraz łącząc je z wynikami badań p. prof. Dr. inż. W. Iwanowskiego, dochodzimy do następujących wniosków:

1) Lystonol jest słabym antyseptykiem. W porównaniu z 40%-ową formaliną i fenolem jest on 20 względnie 10-krotnie słabszy.

2) Lystonol dopiero przy stężeniu 2,5% działa konserwująco *na trwałe* na sok dyfuzyjny i

3) Lystonol stosowany na baterji dyfuzyjnej w ilości 50 *gr* na tonnę buraków nie wywiera wpływu na trwałość soku surowego, t. j. nie zapobiega rozkładowi cukru.

Na zakończenie kilka słów co do ceny omawianego antyseptyka.

Według danych, posiadanych przez nas, 1 *kg* lystonolu przy zamówieniu 2000 *kg* kosztować będzie około 3,5 zł. loco Paryż bez przewozu i cła. Jest to cena nieco większa od ceny krajowej 40% formaliny i paro-krotnie większa od ceny krajowego 95—100% karbolu. Z punktu widzenia efektu działania koszt stosowania lystonolu okazałby się znacznie większym w porównaniu z kosztem formaliny lub też z kosztem fenolu.

STRESZCZENIE.

Streszczone są badania Nosoff'a oraz J. Zamaron'a, dotyczące działania dezynfekującego „Lystonolu". Własne badania nad siłą dezynfekcyjną „Lystonolu" w porównaniu ze znanemi antyseptykami (formaliną, fenolem) przeprowadzono w Politechnice Warszawskiej pod kierunkiem prof. W. Iwanowskiego. Zbadano działanie trzech antyseptyków: Lystonolu, formaliny, fenolu, użytych w różnych ilościach, na cztery rodzaje drobnoustrojów: drożdże winiarskie, bakterje kwasu mlekowego, bakterje kwasu masłowego i pleśń „*Penicillium glaucum*"; obserwowano zmiany po 24, 48, 72, 96, 120 i 144 godz. Wyniki przedstawione są w Tablicy I. Z danych doświadczenia wynika, że Lystonol jest względnie słabym antyseptykiem, którego działanie hamujące występuje dopiero przy stężeniu ok. 0,5%, a powstrzymujące — ok. 5%; w porównaniu z formaliną jest on ok. 20-krotnie słabszy, a od fenolu — ok. 10 razy słabszy.

Dalsze badania przeprowadzono w cukrowniach. W cukrowni J. zbadano przedewszystkiem zdolność antyseptyczną Lystonolu względem soku dyfuzyjnego, badając wpływ różnych jego dawek po upływie różnego czasu na obniżenie polaryzacji i wzrost kwasowości.

Wyniki przedstawione są w Tablicy II i na Rys. 55 i 56. Z danych doświadczenia wynika, że wyraźne działanie konserwujące występuje dopiero przy stężeniu 0,5% Lystonolu. W tejże fabryce przeprowadzono doświadczenia na warsztacie fabrycznym, dodając 0,005% Lystonolu do wody, idącej na baterją dyfuzyjną i badając soki po 6 i po 21 godz. ciągłej dezynfekcji baterji. Wyniki przedstawione są w Tablicy III i na Rys. 57 i 58. Lystonol, użyty we wskazanej małej ilości, nie dał żadnego efektu. Podobne doświadczenia wykonano w cukrowni W., w której do baterji dyfuzyjnej trafia stale pewna ilość wody brudnej, którą usuwane są wysłodki. Dodawano: 0,005% do krajanki (2), 0,002% do krajanki i 0,003% do wody (3) i 0,004% do krajanki i 006% do wody (4). [Tablica IV i Rys. 59 i 60]. I tu nie skonstatowano wyraźnego działania Lystonolu.

Professeur K. SMOLEŃSKI et Ingénieur W. JUREWICZ.

Le pouvoir immunisant du „Lystonol".

Résumé.

En premier lieu on donne un sommaire des essais effectués par M. Nosoff et par M. J. Zamaron sur l'effet désinfectant du „Lystonol". A l'Ecole Polytechnique de Varsovie on exécuta sous la direction du Professeur W. Iwanowski des essais du pouvoir désinfectant du „Lystonol" en le comparant à des antiseptiques connus (le formol, l'acide phénique). On étudia l'effet des trois immunisateurs suivants: le Lystonol, le formol et l'acide phénique appliqués en differentes quantités à quatre espèces de microorganismes: la levure de vin, les bactéries de la fermentation lactique, les bactéries de la fermentation butyrique et le „Penicillium glaucum". On observa les changements qui se produisirent après 24, 48, 72, 96, 120 et 144 heures. Les résultats sont recueillis dans la Table I. Ces résultats montrent que le Lystonol est un antiseptique relativement faible: il ne produit un effet freinant qu'à la concentration de 0,5%, et un effet arrêtant — qu'à la concentration de 5%. Le Lystonol est près de 20 fois plus faible que le formol et près de 10 fois plus faible que l'acide phénique.

On effectua ensuite des essais dans les usines. Dans la sucrerie J. on étudia en premier lieu le pouvior antiseptique du Lystonol dans le jus de diffusion; on observa l'effet de différentes doses de ce produit sur la diminution de la polarisation et sur l'augmentation de l'acidité pendant différentes durées de temps. Les résultats sont présentés dans la Table II et sur les Figures 55 et 56. Les essais prouvent qu'un effet conservant distinct ne se manifeste qu'à une concentration de 0,5% de Lystonol. Dans la même sucrerie on effectua des expériences sur la batterie de diffusion, en introduisant 0,005% de Lystonol dans l'eau d'alimentation et en analysant les jus après 6 et 21 heures de désinfection ininterrompue. Les résultats sont recueillis dans la Table III et sur les Figures 57 et 58. Le Lystonol, employé dans la petite quantité indiquée ci-dessus, ne produisit aucun effet.

On exécuta des essais pareils dans la sucrerie W.; une certaine quantité d'eau sale parvient toujours dans la batterie de diffusion de celle sucrerie, vu qu'on emploie l'eau sale pour la vidange des diffuseurs. Les quantités de Lystonol, qu'on introduisit, étaient: 0,005% aux cossettes (2), 0,002% aux cossettes et 0,003% à l'eau d'alimentation (3), 0,004% aux cossettes et 0,006% à l'eau d'alimentation (4) (Table IV et Figures 59 et 60). Dans ce cas aussi on ne constata pas d'effet distinct du Lystonol.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Sierpień 1931 r.

XXXVII

Prof. K. SMOLEŃSKI.

O najkorzystniejszym czasie trwania kampanji.*)

Radzie Naczelnej
Polskiego Przemysłu Cukrowniczego
pracę tę poświęca
Autor.

Zadaniem technologji chemicznej, jako nauki, jest — zdaniem piszącego te słowa—opracowanie takich sposobów przemysłowego wytwarzania potrzebnych ludzkości przetworów, które zapewniają najmniejsze zużycie materji, energji i czasu na jednostkę produktu[1]).

Takie pojmowanie technologji prowadzi do przyjęcia następujących podstawowych jej zasad:

I. Zasada największej wydajności produktu,

II. Zasada najwyższego skutku użytecznego przemian energetycznych,

i III. Zasada największej szybkości procesów technologicznych.

W zastosowaniu praktycznem zasady te stają często w sprzeczności jedna z drugą, np. zwiększenie wydajności wymaga przedłużenia czasu trwania procesu, czyli zmniejsza przeciętną jego szybkość.

Sprzeczność tę usuwamy przez zastosowanie

IV. Zasady umiaru technologicznego[2]), której podstawą — pośrednio czy bezpośrednio — jest kalkulacja przemysłowa.

---

*) Gaz. Cukr., **66**, 1930 r., str. 565, 593.

[1]) K. Smoleński. Technologja chemiczna, jako nauka, Przemysł Chemiczny, t. 5, (1921), Nr. 1/2.

[2]) K. Smoleński. Podstawowe zasady technologji chemicznej, Gaz. Cukr., **57**, 1925 r., str. 69.

Zasadzie tej możemy nadać wyraz matematyczny.

Koszty wytwarzania jednostki produktu możemy wyrazić wzorem następującym:

$$K = a + b \times s + d \times \tau, \quad \dots\dots\dots\dots \quad (1)$$

w którym: K oznacza koszt jednostki produktu, a—koszty proporcjonalne do ilości produktu, s—ilość surowca użytą na jednostkę produktu, b — koszty proporcjonalne do ilości przerobionego surowca, czyli koszt przerobu jednostki surowca, τ — ilość czasu, zużytą na jednostkę produktu, d—koszty proporcjonalne do ilości czasu, czyli koszt jednostki czasu.

Ilość surowca da się wyrazić jako

$$s = 100 \times \frac{\mu}{W}, \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots \quad (2)$$

gdzie W oznacza wydajność produktu w %-ach od wydajności teoretycznej. Wydajność W jest funkcją czasu trwania procesu:

$$W = f(\tau),$$

więc i

$$s = \varphi(\tau).$$

Mamy więc:

$$K = a + b \times \varphi(\tau) + d \times \tau = \psi(\tau) \cdot \dots\dots\dots \quad (3)$$

Koszty produkcji są funkcją czasu: $\psi(\tau)$.

Jeżeli funkcja $\varphi(\tau)$ jest funkcją spadającą, t. j. jeżeli ilość surowca zmniejsza się w miarę przedłużania czasu τ trwania procesu, a jest to przypadek pospolity i dla tego właśnie przypadku potrzebna nam jest zasada umiaru technologicznego, to funkcja $\psi(\tau)$ posiada — przy pewnem znaczeniu τ — *minimum*, t. j. przy pewnym czasie trwania procesu koszt produkcji jest najniższy. Ten więc czas trwania procesu i odpowiadająca mu wydajność winny być zastosowane w praktyce, jako zgodne z zasadą umiaru technologicznego.

Matematyka poucza nas, że w celu znalezienia minimum (lub maximum) pewnej funkcji należy znaleźć jej pierwszą pochodną, przyrównać ją do zera i rozwiązać otrzymane równanie.

W naszym więc przypadku mamy równanie

$$\frac{d\psi(\tau)}{d\tau} = 0, \quad \dots\dots\dots\dots \quad (4)$$

z którego znajdujemy czas τ_1, odpowiadający minimum kosztów produkcji.

Praca niniejsza jest próbą zastosowania zasady umiaru technologicznego do rozwiązania szeregu zadań, dotyczących kalkulacji kosztów produkcji i zysków osiąganych w przemyśle cukrowniczym.

Przemysł cukrowniczy różni się wybitnie od większości gałęzi przemysłu tem, że jest przemysłem sezonowym, t. j. że produkcja trwa tylko przez część — względnie nieznaczną — roku (około 3 miesięcy), przez t. zw. kampanję. Wysuwa to dla przemysłu cukrowniczego na plan pierwszy szereg kalkulacyj, odrębnych od stosowanych w innych gałęziach przemysłu, dających się jednak, jak to dalej zobaczymy, podporządkować zasadzie umiaru technologicznego.

I.

Przeciętne koszty produkcji 1 q cukru.

Wzór do obliczania przeciętnych kosztów produkcji cukru, który tu będzie przez nas wyprowadzony, nie różniąc się zasadniczo od innych wzorów, do tego celu stosowanych, odznaczać się będzie pewnym charakterystycznym układem oraz zwartością, czyniącemi go przydatnym do dalszych matematycznych przeróbek.

Nadamy mu najsampierw ogólną postać taką, jaką już wyżej stosowaliśmy:

$$K_p = a + b \times s + d \times \tau \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

gdzie:

K_p oznacza przeciętny całkowity koszt własny produkcji 1 q cukru,
s — przeciętną ilość q buraków, przerabianą na 1 q cukru,
τ — ilość czasu zużywaną na wyrób 1 q cukru,
a — sumę kosztów, ściśle proporcjonalnych do ilości wyprodukowanego cukru,
b — sumę kosztów, proporcjonalnych do ilości przerobionych buraków (bezpośrednie koszty przerobowe),
d — koszt jednostki czasu.

Jak wiadomo

$$s = \frac{100}{w},$$

gdzie w — oznacza przeciętną wydajność cukru ze 100 q buraków. Czas potrzebny do wyprodukowania 1 q cukru jest czasem potrzebnym do przerobienia s q buraków, a więc

$$\tau = \frac{s}{P} \text{ (doby)},$$

gdzie P oznacza dobowy przerób buraków w q.

Możemy też napisać, że

$$\tau = \frac{s}{P} = \frac{100}{wP}.$$

Podstawiając do ogólnego wzoru (5) podane wartości s i τ dochodzimy do wzoru:

$$K_p = a + b \times \frac{100}{w} + \frac{100}{w} \times \frac{d}{P} = a + \frac{100}{w}\left(\left(b + \frac{d}{P}\right)\right. \ldots \quad (6)$$

We wzorze tym a oznacza liczone na 1 q cukru koszty ściśle proporcjonalne do ilości wyprodukowanego cukru; będą to np. koszty opakowania (worek), jeżeli koszty kalkulowane są razem z opakowaniem; ta część kosztów handlowych, która jest proporcjonalna do ilości sprzedanego cukru (prowizje, komisowe i t. p.); koszty transportu, gdyby one obciążały cukrownię; podatki proporcjonalne do ilości cukru, np. akcyza, jeżeli koszty kalkulowane są łącznie z akcyzą; wpłaty, ponoszone przez cukrownie na rzecz Związków i Rady Naczelnej, jako proporcjonalne do ilości cukru, i t. p.

Bezpośrednie koszty przerobowe, proporcjonalne do ilości przerobionych buraków, sumować się będą z szeregu pozycyj:

$$b = b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + \ldots \qquad (7)$$

z których najważniejszemi będą:

b_1 — koszt 1 q buraków, włączając koszt transportu, przechowania i t. p. czyli koszt buraków w buraczarni;
b_2 — koszt paliwa, liczony na 1 q buraków;
b_3 — koszt robocizny na 1 q buraków;
b_4 ... koszty wapna, płócien, smarów i t. p.

Do kosztów przerobowych b należy też włączyć koszty b_p, wyrażające procenty od kapitału obrotowego, proporcjonalnego do ilości przerobionych buraków.

Dla uproszczenia wzorów doliczamy też do kosztów przerobowych wziętą ze znakiem ujemnym sumę dochodów od sprzedaży odpadków fabrykacji

$$-(b_w + b_m) + \ldots) \qquad (8)$$

gdzie

b_w — dochód od sprzedaży wysłodków, liczony na 1 q przerob. buraków
b_m — dochód od sprzedaży melasu, „ „ „ „ „

Mamy wtedy dla kosztów przerobowych b wzór:

$$b = (b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + \ldots) + b_p - (b_w + b_m + \ldots) \qquad (9)$$

Dla obliczenia kosztu jednostki czasu (za wyjątkiem robocizny, która wliczona już została do bezpośrednich kosztów przerobowych b) oznaczymy sumę kosztów, niezależnych od ilości przerobionych (w danej fabryce) buraków ani od ilości wyprodukowanego cukru, przez M. Będą to t. zw. *koszty stałe*, stanowiące w danym roku pewną ogólną sumę, niezależną od liczby dni kampanji.

Koszty stałe sumują się z szeregu poszczególnych pozycyj:

$$M = M_1 + M_2 + M_3 + M_4 + \ldots \qquad (10)$$

z których najważniejsze będą np.

M_1 — amortyzacja budynków, maszyn etc.
M_2 — remont fabryki,
M_3 — koszty stałego personelu technicznego, administracji, Zarządu i t. p.
M_4 — podatki, świadczenia społeczne etc.

Jeżeli przez n oznaczymy liczbę dni kampanji, to koszt jednostki czasu, jednej doby kampanji wyniesie

$$d = \frac{M}{n}. \qquad (11)$$

Podstawiając tę wartość d do wzoru (6) i oznaczając

$$\frac{M}{P} = A \qquad (12)$$

otrzymujemy wzór:

$$K_p = a + \frac{100}{w}\left(b + \frac{M}{n\,P}\right)$$

lub

$$K_p = a + \frac{100}{w}\left(b + \frac{A}{n}\right) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (13)$$

Dla większej jasności przypominamy raz jeszcze, że we wzorze tym $\frac{100}{w} = s$ oznacza ilość buraków przerobionych na 1 q cukru, b bezpośrednie koszty przerobowe na 1 q buraków, zaś $\frac{A}{n}$ — koszty stałe na 1 q buraków.

II

Czas trwania kampanji, zapewniający najniższy przeciętny koszt produkcji 1 *q* cukru.

Rozpatrzenie wzoru (13) prowadzi do wniosku, że gdyby wydajność w cukru z buraka była wielkością stałą, t. j. nie ulegała zmianie w czasie trwania kampanji, to koszty produkcji cukru byłyby tem niższe, im dłużej trwałaby kampanja, im większą byłaby liczba n dni kampanji. Wiemy jednak dobrze, że tak nie jest, że wydajność cukru spada stopniowo w miarę trwania kampanji.

S p a d e k w y d a j n o ś c i pochodzi z kilku przyczyn, z których pierwszą jest ten fakt, że buraki, w zwykły sposób przechowywane, ulegają stopniowemu spadkowi cukrowości; dołącza się do tego zwiększenie ilości niecukrów, czyli spadek czystości soku, powodujący zwiększenie ilości melasu, czyli strat cukru w melasie; wreszcie przy długotrwałej kampanji — zwykle pewne zwiększenie strat w wysłodkach, wodzie dyfuzyjnej i błocie.

Ścisła matematyczna zależność między czasem trwania kampanji i spadkiem wydajności cukru nie jest nam znana, a nawet z natury rzeczy może być ona różna, jako że wydajność zależna jest od całego szeregu czynników, których zmiana w zależności od czasu trwania kampanji także bywa różna. Dla uproszczenia zadania przyjmujemy najprostsze założenie, dość bliskie, jak nam się zdaje, rzeczywistości, że: o g ó l n y s p a d e k w y d a j n o ś c i j e s t p r o p o r c j o n a l n y d o c z a s u t r w a n i a k a m p a n j i. Jeżeli oznaczymy przez γ każdodzienny spadek wydajności, a przez n liczbę dni trwania kampanji, wtedy po n dniach kampanji ogólny spadek wydajności wyniesie:

$$\gamma\, n \ (\% \text{ na buraki}).$$

Jeżeli dalej oznaczymy przez w_0 wydajność w momencie rozpoczęcia kampanji, to wydajność w n-tym dniu kampanji wyniesie:

$$w_0 - \gamma\, n.$$

Wtedy p r z e c i ę t n a w y d a j n o ś ć, od początku kampanji do n-tego dnia włącznie, da się obliczyć, jako przeciętna arytmetyczna z w_0 (wydajności na początku kampanji) i $(w_0 - \gamma\, n)$, wydajności w końcu kampanji. Mamy więc:

$$w = \frac{1}{2}\,(w_0 + w_0 - \gamma\, n) = \frac{2\,w_0 - \gamma\, n}{2} \quad \ldots \ldots \quad (14)$$

Wtedy wzór na obliczenie kosztów produkcji otrzyma postać:

$$K_p = a + \frac{200}{2\,w_0 - \gamma\,n}\left(b + \frac{A}{n}\right) \quad \ldots\ldots\ldots (15)$$

Istotna wartość spółczynnika γ, czyli każdodziennego spadku wydajności, nie jest nam dokładnie znana, zresztą z natury rzeczy jest zmienna w dość szerokich granicach w zależności od szeregu czynników, z których najważniejszemi będą sposób i warunki przechowania buraków. Według pojęć piszącego te słowa spółczynnik γ waha się zwykle w granicach

$$\gamma = 0{,}01 - 0{,}03\% \text{ (na buraki)}.$$

Przy krótkotrwałej kampanji spółczynnik ten jest niższy, np. wynosi około 0,01; przy długotrwałej — wyższy, dochodząc np. do 0,03. Przy kampanji trwającej w naszym klimacie i w naszych warunkach przechowania buraków powyżej 90 — 100 dni, spółczynnik ten szybko wzrasta, niekiedy z katastrofalną szybkością w związku z psuciem się buraków. To też w naszych warunkach kampanję, trwającą dłużej niż 100 dni, należy uważać za bardzo ryzykowną, a więc wysoce niewskazaną.

Rozpatrzenie wzoru (15) łatwo prowadzi do wniosku, jak bardzo ważnym czynnikiem w wysokości kosztów produkcji jest wielkość spółczynnika γ. Jeżeli np. przypuścimy, że początkowa wydajność $w_0 = 15{,}0\%$, a czas trwania kampanji $n = 90$ dni, to przeciętna wydajność cukru w i ilość buraków s, potrzebna do wyrobu 1 q cukru, przedstawią się — przy różnych wartościach γ — jak następuje:

γ	w	s
0,01	14,55	6,87
0,02	14,10	7,09
0,03	13,65	7,32

Gdyby przytem suma kosztów przerobowych i stałych na 1 q buraków wynosiła np. 9,00 złot., to koszty przerobowe i stałe na 1 q cukru wyniosłyby:

dla γ = 0,01 — 61,83 zł.
0,02 — 63,81 „
0,03 — 65,88 „

Dla skrajnych przypadków mamy różnicę 4,05 zł. na 1 q cukru!

Przez ten hypotetyczny rachunek chciałbym zwrócić uwagę cukrowników na to, jak ważnym czynnikiem w kalkulacji kosztów produkcji cukru jest wielkość spółczynnika γ, szczególniej przy dłuższym czasie trwania kampanji; a że spółczynnik ten w pierwszej linji zależny jest od sposobu przechowania buraków, od umiejętności i staranności

wykonania przechowania, — więc chciałbym też podkreślić doniosłość sprawy przechowywania buraków, zwrócenia na nią większej, niż to dziś czynimy, uwagi, wreszcie rozpoczęcia badań nad sposobami przechowania buraków. Badania takie oddawna już w żadnym z krajów Europy Środkowej prowadzone nie były. A przecież burak cukrowy przez ostatnie lat 30 dość znacznej uległ zmianie; zmieniło się też ustosunkowanie kosztów buraka do ogólnych kosztów produkcji i ceny sprzedażnej; wreszcie postępy wiedzy i techniki w różnych dziedzinach są tak znaczne, że dziś możemy już poważnie myśleć o takich sposobach przechowania buraków, które dawniej wydawałyby się zupełnie fantastycznemi. Sposobów takich da się pomyśleć kilka. Jako pierwszy wymienić można sposób suszenia buraków, praktycznie zainicjowany we Włoszech przez de Vecchis'a; sposób ten w dzisiejszej swej postaci nie wytrzymuje kalkulacji dla naszych warunków, zdolny jest on jednak do dalszego udoskonalenia. Sposobem drugim, proponowanym już przed wielu laty przez piszącego te słowa, byłoby przechowanie buraków w niskiej temperaturze (około zera lub nieco poniżej zera) przez sztuczne chłodzenie. Dalej, wolno też myśleć o przechowywaniu buraków pod „narkozą" w stanie „uśpienia", zmniejszającego straty cukru. Wreszcie możliwem wydaje się przechowanie buraków w warunkach dezynfekcji, przeszkadzającej rozwojowi drobnoustrojów, sprzyjających psuciu się buraka; ewentualnie — połączenie dwóch ostatnich sposobów (narkozy i dezynfekcji).

Powracając do głównego naszego tematu, a więc do wzoru (15) kosztów produkcji, zauważymy, że koszty produkcji, przy stałych (dla danej cukrowni i danej kampanji) wartościach: a, b, A, w_0 i γ, są zależne od czasu trwania kampanji:

$$K_p = \varphi(n).$$

Funkcja ta jest z jednej strony wzrastającą przez wpływ czynnika $\frac{200}{2w_0 - \gamma n}$, czyli przez spadek przeciętnej wydajności cukru, z drugiej zaś strony — funkcją spadającą — przez wpływ czynnika $\frac{A}{n}$, czyli przez spadek kosztów stałych. Musi więc funkcja ta, czyli przeciętne koszty produkcji cukru, posiadać minimum przy pewnej określonej wartości n, przy pewnym określonym czasie trwania kampanji.

Dla każdej cukrowni i kampanji musi istnieć pewien określony czas trwania kampanji, zapewniający najniższe koszty produkcji; czas ten dla różnych cukrowni i kampanij będzie różny, zależnie od różnych wartości: b, A, w_0 i γ.

Ażeby znaleźć wartość n, dla której $K_p = \varphi(n)$ daje minimum, należy, w myśl wyłuszczonej we wstępie zasady umiaru technologicznego, znaleźć pierwszą pochodną funkcji: $\varphi(n)$ i przyrównać ją do zera

$$K_p = \varphi(n) = a + \frac{200}{2w_0 - \gamma n}\left(b + \frac{A}{n}\right)$$

$$\frac{d\varphi(n)}{dn} = \frac{200}{n(2w_0 - \gamma n)}\left[\frac{\gamma(bn + A)}{2w_0 - \gamma n} - \frac{A}{n}\right] = 0.$$

Przez proste przeróbki matematyczne dochodzimy do następującego równania drugiego stopnia w stosunku do n, jako poszukiwanej niewiadomej:

$$\gamma b \cdot n^2 + 2A\gamma \cdot n - 2Aw_0 = 0.$$

Rozwiązując to równanie, znajdujemy:

$$n = \frac{-2A\gamma \pm \sqrt{4A^2\gamma^2 + 8A\,w_0\,b\gamma}}{2b\gamma}$$

Z dwóch możliwych znaczeń n oczywiście tylko pierwsze (ze znakiem + przed pierwiastkiem) posiada znaczenie realne, drugie bowiem daje ujemną wartość czasu trwania kampanji.

Zauważywszy dalej, że wartość $4\,A^2\gamma^2$ jest (dla realnych wartości stałych) bardzo mała w porównaniu z $8\,A\,w_0\,b\,\gamma$ i może być odrzucona bez wyraźnej ujmy dla wartości n, — możemy nadać, po pewnych przeróbkach matematycznych, następującą postać wartości n:

$$n = \sqrt{\frac{A}{b}}\left(\sqrt{\frac{2w_0}{\gamma}} - \sqrt{\frac{A}{b}}\right)$$

a jeżeli oznaczymy:

$$\sqrt{\frac{A}{b}} = \alpha,$$

$$\sqrt{\frac{2w_0}{\gamma}} = \beta,$$

to mamy:

$$n = \alpha(\beta - \alpha) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

W granicach realnych wartości α i $\beta - \alpha$ jest względnie małe w porównaniu z β, można więc powiedzieć, iż liczba dni kampanji, zapewniająca najniższe przeciętne koszty produkcji cukru, jest w przybliżeniu proporcjonalna do α i do β.

Ponieważ $\alpha = \sqrt{\frac{A}{b}}$ zaś $\beta = \sqrt{\frac{2w_0}{\gamma}}$, więc czas trwania kampanji, zapewniający najniższe koszty produkcji, wzrasta:

1) ze wzrostem stosunku A do b, t. j. ze wzrostem stosunku: kosztów stałych, przypadających na 1 q dobowego przerobu buraków, do bezpośrednich kosztów przerobowych i

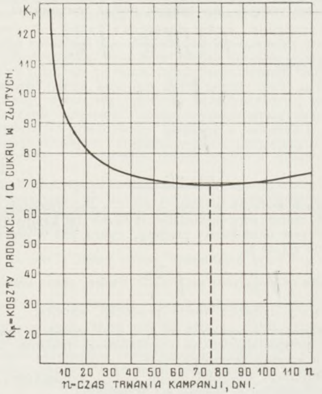
2) ze wzrostem stosunku w_0 do γ, t. j. początkowej wydajności cukru do każdodziennego spadku tej wydajności.

Wynika z tego, między innemi, że cukrownia, która potrafi obniżyć spółczynnik spadku wydajności γ (np. przez umiejętne przechowanie buraków), może przedłużyć czas trwania kampanji zanim dojdzie do czasu, zapewniającego najniższe koszty produkcji. Odwrotnie, cukrownia, dla której spółczynnik γ jest wyższy, osiąga najniższe koszty produkcji po upływie krótszego czasu trwania kampanji. Np. jeżeli $\alpha = 2{,}8$, $w_0 = 15$, to

dla $\gamma = 0{,}01$, $n = 146$ dni;
$\gamma = 0{,}02$, $n = 101$ dni;
$\gamma = 0{,}03$, $n = 80$ dni.

Na rys. 61 podajemy wykres ilustrujący poglądowo zależność przeciętnych kosztów produkcji K_p od czasu trwania kampanji n. Z wykresu widzimy, jak przeciętne koszty produkcji, bardzo wysokie w pierwszych dniach kampanji, spadają w miarę trwania kampanji, początko-

wo szybko, potem coraz wolniej, wreszcie pewnego dnia kampanji (który można obliczyć na zasadzie podanych przez nas wzorów) dochodzą do minimum, poczem zaczynają znów powoli wzrastać. Krzywa wykresu w części swej, położonej na lewo od minimum, zbliża się do hyperboli, przeważa tu bowiem wpływ czynnika $\frac{A}{n}$ (spadku kosztów stałych); w prawej zaś — zbliża się do linji prostej, przeważa tu bowiem wpływ czynnika: $\frac{200}{2w_0 - \gamma n}$ (spadku wydajności cukru).



Rys. 61.

Z wykresu widzimy też, że w pobliżu minimum kosztów produkcji koszty te zmieniają się bardzo nieznacznie, co oznacza, że przeciągnięcie lub niedociągnięcie czasu trwania kampanji o kilka dni w pobliżu *n*, zapewniającego najniższe koszty produkcji, nieznacznie wpływa na wysokość kosztów produkcji.

Obliczanie czasu trwania kampanji, zapewniającego najniższe koszty produkcji, może być wysoce pożyteczne przy rozważaniach, dotyczących budowy nowej cukrowni, w celu oznaczenia najodpowiedniejszej wielkości dziennego przerobu; również przy przebudowie fabryki, mającej na celu zwiększenie dziennego przerobu; przy rozważaniach, dotyczących zwiększenia lub zmniejszenia obszaru plantacyj, i t. p.

Dla każdej cukrowni byłoby rzeczą wskazaną sporządzanie z każdej kampanji wykresu każdodziennych kosztów produkcji, analogicznego do wykresu na rys. 1, z wprowadzeniem realnych wartości dla wielkości: a, b, A, w, (przeciętnej wydajności cukru). Porównanie takich wykresów z szeregu lat lub dla szeregu cukrowni mogłoby dać cenne wskazówki dla sprawy dalszego obniżenia kosztów produkcji.

III.

Czas trwania kampanji, zapewniający najwyższy zysk ogólny (przy jednej stałej cenie sprzedażnej cukru).

Z punktu widzenia teoretycznego ideału, np. ze stanowiska gospodarki państwowej, każda cukrownia winna pracować tyle dni, ile trzeba ażeby osiągnąć najniższe koszty produkcji, nie krócej, lecz i nie dłużej. Z punktu widzenia natomiast indywidualnej cukrowni, kampanja trwać winna tyle czasu, ażeby zapewnić danemu przedsiębiorstwu najwyższy zysk ogólny, choćby przytem przeciętne koszty produkcji uległy pewnej zwyżce. Czas ten w przypadku normalnym, kiedy najniższe przeciętne koszty produkcji zapewniają przedsiębiorstwu pewien zysk, będzie dłuższy, aniżeli czas, zapewniający najniższe koszty produkcji; kampanję opłaci się prowadzić dalej, pomimo wzrostu przeciętnych kosztów produkcji, aż do dnia kiedy dalszy przyrost ogólnego zysku ustanie; dalsze przedłużenie kampanji powoduje zmniejszenie ogólnego zysku. W przypadku nienormalnym, kiedy nawet najniższe osiągalne koszty przeciętne powodują stratę przy sprzedaży cukru, czas trwania kampanji, zapewniający „najwyższy zysk", a właściwie najmniejszą stratę, może być niższym od czasu, zapewniającego najniższe koszty produkcji.

Mamy więc tu do rozwiązania nowe zadanie: znalezienia wzoru matematycznego do obliczenia czasu trwania kampanji, zapewniającego najwyższy zysk ogólny ze sprzedaży cukru.

Jeżeli przez c oznaczymy cenę sprzedażną cukru, to zysk na 1 q cukru wyniesie:

$$z = c - K_p .$$

Ogólna ilość cukru, wyprodukowanego przez kampanję:

$$Q = P \times n \times \frac{w}{100},$$

gdzie P oznacza dobowy przerób buraków w q, n — liczbę dni kampanji, w — przeciętną wydajność cukru.

Wtedy zysk ogólny na całej ilości cukru:

$$Z = (c - K_p) \times P \times n \times \frac{w}{100};$$

ponieważ zaś przeciętne koszty produkcji wynoszą:

$$K_p = a + \frac{100}{w}\left(b + \frac{M}{P\,n}\right),$$

gdzie M oznacza całoroczną sumę kosztów stałych, więc:

$$Z = \left\{ c - a - \frac{100}{w} \left(b + \frac{M}{Pn} \right) \right\} \times P \times n \times \frac{w}{100} =$$

$$= (c - a) \times P \times n \times \frac{w}{100} - (bnP + M) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

We wzorze tym

$$w = \frac{2\,w_0 - \gamma n}{2}.$$

Zysk ogólny Z jest, jak widzimy, funkcją czasu trwania kampanji

$$Z = \psi(n).$$

Można udowodnić, że funkcja ta posiada maximum przy pewnem znaczeniu wielkości n. Ażeby odnaleźć tę wartość n należy znaleźć pierwszą pochodną funkcji $\psi(n)$ i przyrównać ją do zera:

$$\frac{d\,\psi(n)}{dn} = 0!$$

$$\frac{d\,\psi(n)}{d\,n} = P\,(c - a) \left[\frac{w_0}{100} - \frac{\gamma}{100}\,n \right] - b\,P = 0.$$

Przez proste przeróbki matematyczne dochodzimy do równania:

$$(c - a) . \frac{\gamma}{100} . n = (c - a) \frac{w_0}{100} - b,$$

skąd

$$n = \frac{(c - a)\,\frac{w_0}{100} - b}{(c - a)\,\frac{\gamma}{100}}$$

lub też

$$n = \frac{100}{\gamma} \left[\frac{w_0}{100} - \frac{b}{c - a} \right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Wzór ten poucza nas, przedewszystkiem, iż czas trwania kampanji, zapewniający najwyższy zysk ogólny, jest odwrotnie proporcjonalny do każdodziennego spadku wydajności γ. Widzimy więc raz jeszcze, jak ważnym czynnikiem dla zyskowności fabrykacji cukru jest wielkość spółczynnika spadku wydajności: obniżenie spółczynnika γ np. od 0,03 do 0,02 pozwala przedłużyć półtora raza czas trwania kampanji, zapewniający najwyższy zysk ogólny, a przez to zwiększyć tyleż razy zysk ogólny cukrowni oraz przez przerobienie półtora raza większej ilości buraków zapewnić rolnictwu odpowiednie zwiększenie obszaru plantacyj.

Dalej widzimy, że n jest tem większe, im większa jest różnica:

$$\frac{w_0}{100} - \frac{b}{c - a},$$

a przy stałem w_0 (początkowej wydajności cukru), — im mniejszy jest stosunek

$$\frac{b}{c-a},$$

t. j. im mniejszy jest stosunek bezpośrednich kosztów przerobowych 1 q buraków do ceny sprzedażnej cukru, zmniejszonej o koszty proporcjonalne do ilości cukru.

n jest większe od zera jeżeli

$$\frac{w_0}{100} > \frac{b}{c-a}.$$

Jeżeli $\frac{w_0}{100} \leqslant \frac{b}{c-a}$, to $n \leqslant 0$, t. j. kampanji należy nie prowadzić, czyli zaprzestać fabrykacji cukru.

Przyjmując np. wielkość początkowej wydajności cukru $w_0 = 15{,}0\%$, znajdziemy, iż maximalny stosunek

$$\frac{b}{c-a},$$

pozwalający na prowadzenie kampanji, winien być mniejszy niż 0,15. Jeżeli np. $b = 9{,}00$ zł., to $(c - a)$ winno być wyższe od $\frac{9{,}00}{0{,}15}$, czyli od 60 zł.

Już wyżej zauważyliśmy, iż w przypadku normalnym, — kiedy najniższe przeciętne koszty produkcji 1 q cukru, osiągane po odpowiedniej liczbie dni trwania kampanji (obliczonej według wyżej podanego wzoru 16) są niższe od ceny sprzedażnej, — czas trwania kampanji zapewniający najwyższy zysk ogólny jest dłuższy, aniżeli czas trwania kampanji zapewniający najniższe przeciętne koszty produkcji.

Kiedy jednak najniższe przeciętne koszty produkcji, osiągane po upływie odpowiedniej liczby dni kampanji, są wyższe od ceny sprzedażnej, t. j. kiedy fabrykacja cukru w każdym przypadku dać musi straty, — czas trwania kampanji, znaleziony według wzoru (18), będzie krótszy, aniżeli zapewniający najniższe koszty produkcji; n będzie w tym przypadku czasem trwania kampanji, gwarantującym najniższą stratę. Prowadzenie kampanji nawet ze stratą może się niekiedy „opłacić", albowiem straty przez prowadzenie kampanji mogą być mniejsze, aniżeli całkowite jej zaniechanie, ze względu na pozostające w każdym razie koszty stałe. Granicą owej pseudo-opłacalności jest, jak już wyżej mówiliśmy, warunek, iżby

$$\frac{w_0}{100} > \frac{b}{c-a};$$

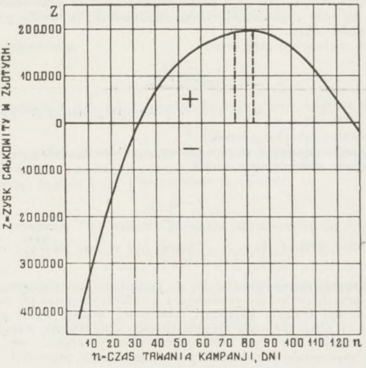
w razie, kiedy

$$\frac{w_0}{100} \leqslant \frac{b}{c-a},$$

kampanja prowadzona być nie powinna, gdyż prowadziłaby w każdym razie do powiększenia strat.

Na rys. 62 podajemy wykres, ilustrujący w ogólnej postaci poglądowo zależność wysokości zysku ogólnego od czasu trwania kampanji.

Z wykresu widzimy, że przerwanie kampanji po upływie kilku pierwszych jej dni prowadziłoby do ujemnego zysku, czyli do straty; w miarę trwania kampanji straty z każdym dniem stają się mniejsze, któregoś dnia (na wykresie $n = 30$) zysk równa się zeru (t. j. zakończenie kam-



Rys. 62.

panji w tym dniu nie dałoby ani straty, ani zysku), dalej w miarę przedłużania kampanji zysk ogólny wzrasta, początkowo szybko, potem wolniej, pewnego dnia, odpowiadającego n ze wzoru (18), (na wykresie $n = 82$) — osiąga maximum, poczem znów zaczyna spadać.

IV.

Czas trwania kampanji, zapewniający najwyższy zysk ogólny (przy dwóch różnych cenach sprzedażnych).

Wyżej wyprowadzony wzór (18) dawał n przy jednej stałej cenie cukru, np. przy produkcji cukru wyłącznie na rynek wewnętrzny, lub przy dwóch cenach, ale jednocześnie przy stałym stosunku ilości, sprzedanych po każdej z tych cen; ostatni przypadek miał miejsce dla cukrowni polskich przez ostatnie lat kilka, kiedy stosunek ilości cukru wewnętrznego do ilości cukru eksportowego był mniej więcej stały.

Teraz rozwiążemy zadanie dla przypadku, kiedy cukier sprzedawany jest, np. na dwóch różnych rynkach (krajowym i zagranicznym), po dwóch różnych cenach, przyczem stosunek ilości cukru, które mają być sprzedane po jednej i drugiej cenie, nie jest zgóry znany. Ażeby

zadanie to posiadało konkretne znaczenie, musimy założyć, że ilość cukru, która może być sprzedana po wyższej cenie, jest ograniczona i dla każdej danej cukrowni określona. Dodatkowo zakładamy, że czas trwania kampanji, potrzebny do wyprodukowania cukru sprzedawanego po wyższej cenie, jest krótszy, aniżeli czas zapewniający najwyższy zysk ogólny przy sprzedaży cukru po tej wyższej cenie. Cukrem sprzedawanym po wyższej cenie może być np. cukier wewnętrzny, którego ilość ograniczona jest stałym kontyngentem, przyznanym danej cukrowni.

Mamy więc do rozwiązania następujące zadanie.

Cukrownia ma zapewnioną możność sprzedania stałej ilości cukru K q (jest to np. kontyngent) po stałej cenie c_1, ilość cukru — E q — wyprodukowana ponad to, musi być sprzedana po innej niższej (np. eksportowej) cenie c_2. Chcemy odpowiedzieć na pytania:

a) Czy cukrowni opłaci się produkować cukier, sprzedawany po niższej cenie?

b) Ile dni n_2 ponad n_1 (liczbę dni na wyrób cukru sprzedawanego po wyższej cenie) opłaci się pracować na cukier, sprzedawany po niższej cenie?

c) Przy jakiem ustosunkowaniu bezpośrednich kosztów przerobowych b i niższej ceny sprzedażnej c_2 opłaci się produkować cukier, sprzedawany po niższej cenie?

W dalszym ciągu artykułu będziemy dla krótkości nazywali cukier, sprzedawany po wyższej cenie i samą tę cenę — kontyngentowemi, cukier zaś, sprzedawany po niższej cenie i samą tę cenę — eksportowemi.

Mamy więc:

K — ilość cukru kontyngentowego w q;
E — ilość cukru eksportowego;
n_1 — liczbę dni kampanji na produkcję cukru kontyngentowego;
n_2 — liczbę dni kampanji na produkcję cukru eksportowego;
$n = n_1 + n_2$ — ogólny czas trwania kampanji.

Wtedy:

$$n_1 = \frac{K}{P \times \frac{w_k}{100}}; \quad K = n_1 \times P \times \frac{w_k}{100};$$

$$n_2 = \frac{E}{P \times \frac{w_e}{100}}; \quad E = n_2 \times P \times \frac{w_e}{100}.$$

P — oznacza tu przerób dobowy buraków; w_k — przeciętną wydajność cukru w okresie fabrykacji cukru kontyngentowego, t. j. przez pierwsze n_1 dni kampanji; w_e — przeciętną wydajność cukru w okresie fabrykacji cukru eksportowego, t. j. przez następne n_2 dni kampanji; przyczem, jak to łatwo obliczyć:

$$\frac{w_k}{100} = \frac{2\,w_0 - \gamma\, n_1}{200},$$

$$\frac{w_e}{100} = \frac{2\,w_0 - \gamma\,(n + n_1)}{200}.$$

Przeciętna zaś wydajność cukru przez całą kampanję wyniesie:

$$\frac{w_p}{100} = \frac{2\,w_0 - \gamma\, n}{200}.$$

Oznaczając przeciętne koszty produkcji dla całej kampanji przez K_p, mamy:

$z_1 = c_1 - K_p$, zysk na jednym q cukru kontyngentowego,

$z_2 = c_2 - K_p$, zysk na jednym q cukru eksportowego.

Całkowity zysk na cukrze kontyngentowym:

$$Z_1 = z_1 K = (c_1 - K_p) \times n_1 \times P \times \frac{w_k}{100};$$

Całkowity zysk na cukrze eksportowym:

$$Z_2 = z_2 E = (c_2 - K_p) \times n_2 \times P \times \frac{w_e}{100}.$$

Ogólny więc zysk na całej produkcji wyniesie:

$$Z = Z_1 + Z_2 = (c_1 - K_p) \times n_1 \times P \times \frac{w_k}{100} + (c_2 - K_p) \times n_2 \times P \times \frac{w_e}{100}.$$

Podstawiając zamiast K_p jego wartość:

$$K_p = a + \frac{100}{w_p}\left(b + \frac{M}{n\,P}\right),$$

mamy, po wykonaniu pewnych przeróbek:

$$Z = (c_1 - a) \times P \times n_1 \times \frac{w_k}{100} + (c_2 - a) \times P \times n_2 \times \frac{w_e}{100} -$$

$$- P \times b \times \left(\frac{w_k}{w_p}\, n_1 + \frac{w_e}{w_p}\, n_2\right) - \frac{M}{n}\left(\frac{w_k}{w_p}\, n_1 \times \frac{w_e}{w_p}\, n_2\right).$$

Udowodnić można, że

$$\frac{w_k}{w_p}\, n_1 + \frac{w_e}{w_p}\, n_2 = n.$$

Wtedy:

$$Z = (c_1 - a) \times P \times n_1 \times \frac{w_k}{100} + (c_2 - a) \times P \times (n - n_1) \times \frac{w_e}{100} -$$

$$- (P \times b \times n + M) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (19)$$

Mamy więc

$$Z = \varphi\,(n).$$

Chcąc odnaleźć liczbę dni kampanji, zapewniającą najwyższy zysk ogólny, odnajdujemy pierwszą pochodną funkcji $\varphi\,(n)$ i przyrównywamy ją do zera.

$$\frac{d\varphi(n)}{d\,n} = 0.$$

$$\frac{d\varphi(n)}{d\,n} = (c_2 - a) \times P \times \left[\frac{2w_0 - \gamma\,(n + n_1)}{200} - \frac{\gamma}{200}\,(n - n_1)\right] - bP = 0.$$

skąd znajdujemy:

$$(c_2 - a)\,\frac{w_0}{100} - (c_2 - a)\cdot\frac{\gamma}{100}\cdot n - b = 0;$$

$$n = \frac{(c_2 - a)\dfrac{w_0}{100} - b}{\dfrac{\gamma}{100}\,(c_2 - a)}$$

lub

$$n = \frac{100}{\gamma}\left[\frac{w_0}{100} - \frac{b}{c_2 - a}\right] \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (20)$$

Zaś

$$n_2 = n - n_1 = \frac{100}{\gamma}\left[\frac{w_e}{100} - \frac{b}{c_2 - a}\right] - n_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Jeżeli

$$n_2 > 0,$$

to produkcja cukru eksportowego opłaca się, t. j. przyczyni się do dalszego zwiększenia ogólnego zysku, ponad zysk osiągnięty z produkcji cukru eksportowego.

Ponieważ przy tych samych kosztach bezpośrednich b przerobu buraków zarówno dla cukru kontyngentowego jak eksportowego, przy dzisiejszej wartości kosztów b i dzisiejszej cenie sprzedażnej eksportowej c_2, otrzymalibyśmy: $n_2 < 0$, t. j. doszlibyśmy do wniosku, że produkcja cukru eksportowego nie opłaca się, więc dalszą analizę wzorów (20) i (21) przerywamy i przechodzimy w rozdziale następnym do rozwiązania zadania bardziej konkretnego, w którem obok dwóch różnych cen sprzedażnych wystawimy też dwie wartości kosztów przerobowych.

V.

Czas trwania kampanji, zapewniający najwyższy zysk ogólny

(przy dwóch różnych cenach sprzedażnych i dwóch wartościach kosztów przerobowych).

Mamy do rozwiązania następujące zadanie:

Cukrownia ma możność sprzedania stałej ilości cukru $K\ q$ (np. cukru kontyngentowego) po stałej cenie c_1, przyczem koszty przerobowe bezpośrednie w tym okresie fabrykacji wynoszą b_1 (złotych) na 1 q buraków; ilość cukru — $E\ q$ — wyprodukowana ponadto, musi być sprzedana po innej niższej (np. eksportowej) cenie c_2, przyczem koszty przerobowe w tym drugim okresie są niższe i wynoszą b_1. Różne koszty przerobowe dla różnych okresów fabrykacji mogą być, naogół biorąc, osiągnięte w ten tylko sposób, że cena buraków dla tej ilości buraków, które mają być przerobione w drugim okresie, jest inna (niższa), niż dla buraków przerobionych w okresie pierwszym.

Przyjmując poza tem te same symbole i bieg rozumowania, jak w zadaniu, rozwiązanem w rozdziale poprzednim, znajdujemy, iż zysk, osiągnięty ze sprzedaży cukru „wewnętrznego", wyniesie

$$Z_1 = (c_1 - a) \times n_1 \times P \times \frac{w_k}{100} - b_1 \times n_1 \times P \times \frac{w_k}{100} - M \times \frac{n_1}{n} \times \frac{w_k}{w_p}.$$

Zysk zaś, osiągnięty ze sprzedaży cukru „eksportowego", wyniesie:

$$Z_2 = (c_2 - a) \times n_2 \times P \times \frac{w_e}{100} - b_2 \times n_2 \times P \times \frac{w_e}{100} - M \times \frac{n_2}{n} \times \frac{w_e}{w_p}.$$

Całkowity zaś zysk ze sprzedaży cukru wyniesie:

$$Z = Z_1 + Z_2.$$

Aby uprościć nieco rozwiązanie zadania, przypuścimy, że

$$\frac{w_k}{w_p} = \frac{w_e}{w_p} = 1{,}0$$

(w rzeczywistości $\frac{w_k}{w_p}$ jest nieco większe od 1,0, zaś $\frac{w_e}{w_p}$ — nieco mniejsze od 1,0).

Wtedy, po wykonaniu odpowiednich przeróbek matematycznych, znajdziemy, że

$$Z (c_1 - a) \times n_1 \times P \times \frac{w_k}{100} + (c_2 - a) \times n_2 \times P \times \frac{w_e}{100} -$$

$$- P (b_1 n_1 + b_2 n_2) - M, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

przyczem

$$n_1 + n_2 = n.$$

Przyrównywując znów

$$\frac{dZ}{dn} = 0,$$

po wykonaniu dalszych działań i przeróbek, znajdziemy, że ogólny czas trwania kampanji, zapewniający najwyższy zysk ogólny,

$$n = \frac{100}{\gamma} \left[\frac{w_0}{100} - \frac{b_2}{c_2 - a} \right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Czas zaś trwania drugiej części kampanji, pracującej na cukier „eksportowy", wyniesie:

$$n_2 = n - n_1 = \frac{100}{\gamma} \left[\frac{w_0}{100} - \frac{b_2}{c_2 - a} \right] - n_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Produkcja cukru „eksportowego" opłaci się, t. j. najwyższy zysk osiągnięty będzie przy dalszej produkcji cukru „eksportowego" po ukończeniu produkcji cukru „wewnętrznego", kiedy

$$n_2 > 0,$$

t. j. kiedy

$$\frac{100}{\gamma} \left[\frac{w_0}{100} - \frac{b_2}{c_2 - a} \right] - n_1 > 0.$$

Rozwiązując tę nierówność względem b_2, znajdujemy, iż wtedy:

$$b_2 < (c_2 - a) \times \left(\frac{w_0 - \gamma n_1}{100} \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Koszty więc przerobowe b_2 w okresie produkcji cukru „eksportowego" winny być odpowiednio niskie, ażeby produkcja cukru „eksportowego" opłaciła się, t. j. dała dalsze zwiększenie ogólnego zysku. Jeżeli: $b_2 \geqslant (c_2 - a) \times \left(\frac{w_0 - \gamma n_1}{100} \right)$, to produkcja cukru „eksportowego" nie opłaca się.

Jeżeli np.

$$c_2 - a = 33{,}0 \text{ złot.},$$
$$w_0 = 15{,}0\%,$$
$$\gamma = 0{,}02,$$
$$n_1 = 40,$$

to dla opłacalności produkcji cukru „eksportowego", koszty przerobowe

$$b_2 < 33{,}0 \times \frac{15{,}0 - 0{,}02 \times 40}{100},$$

$$b_2 < 6{,}69 \text{ złot.}$$

Jeżeli kampanja na cukier „eksportowy" ma trwać pewien określony czas: n_2 dni, dając wciąż jeszcze dalszy wzrost zysku, to wysokość kosztów przerobowych b_2, przy której jest to jeszcze możliwe, da się odnaleźć z równania:

$$n_2 = \frac{100}{\gamma}\left[\frac{w_0}{100} - \frac{b_2}{c_2 - a}\right] - n_1,$$

z którego znajdziemy:

$$b_2 = (c_2 - a)\left[\frac{w_0 - (n_1 + n_2)\,\gamma}{100}\right] \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (26)$$

Jeżeli np. (jak wyżej): $c_2 - a = 33{,}0$ złot.,

$w_0 = 15{,}0\%$,

$\gamma = 0{,}02$,

$n_1 = 40$,

zaś $n_2 = 20$,

to

$$b_2 = 33{,}0\left[\frac{15{,}0 - (40+20)\times 0{,}02}{100}\right] = 4{,}55 \text{ złot.}$$

Rozwiązanie ostatniego zadania możemy też podać w nieco innej formie, wyrażając n_2 jako pewną część n_1:

$n_2 = \varepsilon \, . \, n_1$ (w podanym wyżej przykładzie: $\varepsilon = \frac{20}{40} = 0{,}5$).

Mamy wtedy

$$b_2 = (c_2 - a)\left[\frac{w_0 - \gamma\, n_1 (1 + \varepsilon)}{100}\right] \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (27)$$

W pewnych warunkach, przy ścisłym związku między cukrownią i plantatorami buraków, może się opłacić dalsza produkcja cukru ponad cukier „kontyngentowy" nawet w przypadku, kiedy produkcja dalsza nie daje ani zysku, ani straty, t. j. kiedy nadwyżka zysku N z produkcji cukru „eksportowego" równa się zeru:

$$N = Z_{k+e} - Z_k = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (28)$$

Z_k oznacza tu zysk, jaki osiągnęlibyśmy, produkując wyłącznie cukier „kontyngentowy"; Z_{k+e} — zysk przy łącznej produkcji cukru „kontyngentowego" i „eksportowego".

Podstawiając dla Z_k i Z_{k+e} odpowiednie wartości i rozwiązując otrzymane równanie, w którem podstawiamy:

$$n_2 = \varepsilon\, n_1,$$

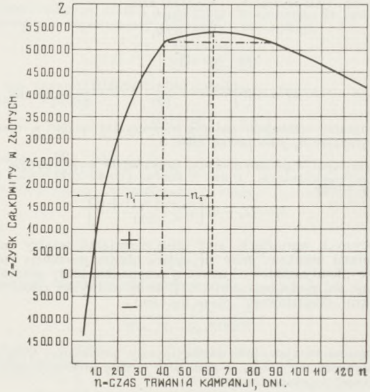
znajdziemy, iż wysokość kosztów przerobowych b_2 w tym przypadku wyniesie:

$$b_2 = (c_2 - a)\left[\frac{2\,w_0 - \gamma\, n_1 (2 + \varepsilon)}{200}\right] \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (29)$$

Jeżeli np. przyjmiemy dla $(c_2 - a)$, w_0, γ, n_1 i ε te same wartości, co w nieco wyżej cytowanym przykładzie, to znajdziemy:

$$b_2 = 33{,}0 \times \left[\frac{2 \times 15{,}0 - 0{,}02 \times 40\,(2 + 0{,}5)}{200}\right] = 4{,}62 \text{ złot.}$$

Na rys. 63 podany jest w ogólnej postaci wykres, ilustrujący poglądowo zależność wysokości zysku ogólnego od czasu trwania kampanji, przy dwóch różnych cenach sprzedażnych cukru: c_1 („kontyngentowej") dla ilości cukru, wyprodukowanego przez pierwsze n_1 dni kampanji, i c_2 („eksportowej") dla ilości cukru wyprodukowanego przez następne n_2 dni kampanji, — oraz przy dwóch różnych wartościach kosztów przerobowych: b_1 dla pierwszego i b_2 dla drugiego okresu kampanji. Z wykresu widzimy, że przez pierwsze n_1 dni kampanji krzywa zmiany zysku ogólnego ma zwykły kształt (jak na wykresie rys. 62), t. j. pierwsze dni kampanji dają stratę, która stopniowo zmniejsza się, a następnie



Rys. 63.

przechodzi w stopniowo wzrastający zysk; zgodnie z wyżej zrobionem założeniem po upływie n_1 dni (na wykresie $n_1 = 40$) zysk ogólny nie osiąga jeszcze swego maximum. Po upływie n_1 dni kampanji następuje załamanie krzywej zysku ogólnego, spowodowane przez to, że zysk na 1 q sprzedanego cukru „eksportowego" jest inny, aniżeli na 1 q cukru „kontyngentowego"; ponieważ przyjęliśmy przy obliczaniu danych dla krzywej zysku, że zysk ze sprzedaży 1 q cukru „eksportowego" jest znacznie mniejszy, niż ze sprzedaży 1 q cukru „kontyngentowego", więc krzywa zysku po n_1 dniach jest wybitnie płaska w porównaniu z krzywą zysku przez pierwsze n_1 dni. Mamy jednak jeszcze dalszy wzrost zysku ogólnego przez dalsze n_2 dni kampanji ($n_2 = 22$), po upływie których osiągamy

maximum zysku ogólnego, poczem przy dalszem prowadzeniu kampanji zysk ogólny ulega spadkowi. W pewnym dalszym dniu kampanji (na wykresie $n = 87$ dni) wysokość zysku ogólnego będzie taka sama, jaka była po upływie n_1 dni kampanji; gdybyśmy więc zechcieli zrezygnować z zysku przy produkcji cukru „eksportowego" i zadowolili się tem, że produkcja tego cukru nie dała ani zysku, ani straty, to moglibyśmy odpowiednio przedłużyć kampanję.

Korzystając z podanej przez nas metody możnaby też rozwiązać niektóre inne analogiczne zadania, bardziej zbliżone do praktyki naszego cukrownictwa w bieżącym czasie.

Ponieważ jednak głównym celem naszej pracy było podanie pewnej metody obliczania kosztów produkcji cukru i czasu trwania kampanji, zapewniającego najniższe koszty produkcji oraz najwyższy zysk ogólny, a nie rozwiązywanie poszczególnych zadań, przeto powstrzymujemy się tu od podania rozwiązań większej liczby zadań.

Kończąc, raz jeszcze podkreślamy, że analiza matematyczna wzorów, dotyczących kosztów produkcji cukru i ogólnego zysku ze sprzedaży cukru, prowadzi do wniosku, iż jednym z bardzo poważnych czynników kalkulacji cukrowniczej jest wielkość, oznaczona przez nas, jako γ, t. j. spółczynnik straty wydajności cukru. Przez umiejętne i staranne przechowanie buraków spółczynnik ten może być znacznie obniżony, a przez to obniżone koszty produkcji i zwiększony zysk ogólny. Niezbędne są dalsze badania nad warunkami przechowywania buraków, zapewniającemi najniższą stratę wydajności.

STRESZCZENIE.

Praca niniejsza jest próbą zastosowania sformułowanej już dawniej przez K. Smoleńskiego zasady umiaru technologicznego do rozwiązania niektórych zadań, dotyczących kalkulacji kosztów produkcji i zysków w przemyśle cukrowniczym.

Do obliczania przeciętnych kosztów produkcji (K_p) 1 q cukru wyprowadzony został wzór:

$$K_p = a + \frac{100}{w}\left(b + \frac{A}{n}\right),$$

w którym

$$A = \frac{M}{P},$$

przyczem:

a — oznacza koszty proporcjonalne do ilości wyprodukowanego cukru,
w — przeciętną wydajność cukru w % na buraki,
b — bezpośrednie koszty przerobu 1 q buraków,
M — ogólną wysokość kosztów stałych,
n — czas trwania kampanji (dni),
P — przerób dobowy buraków (q).

Przeciętną wydajność cukru w obliczamy ze wzoru:

$$w = \frac{2w_0 - \gamma n}{2},$$

w którym: w_0 oznacza wydajność przy rozpoczęciu kampanji,
γ — spółczynnik straty wydajności.

Do obliczenia czasu n trwania kampanji, zapewniającego najniższe przeciętne koszty produkcji, służy wzór (uproszczony):

$$n = \alpha(\beta - \alpha),$$

w którym

$$\alpha = \sqrt{\frac{A}{b}},$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2w_0}{\gamma}}.$$

Rys. 61 podaje wykres zależności kosztów produkcji od czasu trwania kampanji.

Ogólny zysk, osiągany ze sprzedaży cukru, wyraża się wzorem:

$$Z = (c - a) \times P \times n \times \frac{w}{100} - (bnP + M),$$

w którym: c oznacza sprzedażną cenę 1 q cukru, inne symbole — jak wyżej.

Czas trwania kampanji, zapewniający najwyższy zysk ogólny, wyraża się wzorem:

$$n = \frac{100}{\gamma}\left[\frac{w_0}{100} - \frac{b}{c - a}\right].$$

Rys. 62 podaje wykres zależności wysokości zysku ogólnego od czasu trwania kampanji.

Jeżeli pewna stała dla danej cukrowni ilość cukru, produkowana w przeciągu n_1 dni, sprzedawana jest po wyższej cenie c_1, a pozostały cukier, produkowany w przeciągu n_2 dni, po niższej cenie c_2, to czas trwania kampanji, zapewniający najwyższy zysk ogólny, wynosi:

$$n = \frac{100}{\gamma}\left[\frac{w_0}{100} - \frac{b}{c_2 - a}\right].$$

Jeżeli dla takiego samego przypadku przy wyrobie stałej ilości cukru, sprzedawanego po wyższej cenie c_1, koszty przerobowe wynoszą b_1, a przy wyrobie pozostałej ilości cukru są niższe i wynoszą b_2, to czas trwania kampanji, zapewniający najwyższy zysk ogólny, wynosi:

$$n = \frac{100}{\gamma}\left[\frac{w_0}{100} - \frac{b_2}{c_2 - a}\right].$$

Jeżeli

$$n_2 = n - n_1 > 0,$$

to produkcja cukru, sprzedawanego po niższej cenie, opłaci się, a koszty przerobowe winny wynosić:

$$b_2 < (c_2 - a)\left(\frac{w_0 - \gamma n_1}{100}\right).$$

Jeżeli produkcja tego cukru ma się opłacać przez n_2 dni, to koszty przerobowe winny wynosić:

$$b_2 = (c_2 - a)\left[\frac{w_0 \quad (n_1 + n_2)\,\gamma}{100}\right].$$

Jeżeli produkcja tego (tańszego) cukru ma nie dać zysku ani straty, to koszty przerobowe winny wynosić:

$$b_2 = (c_2 - a)\left[\frac{2\,w_0 - \gamma n_1\,(2 + \varepsilon)}{100}\right],$$

przyczem

$$\varepsilon = \frac{n_2}{n_1}.$$

Rys. 63 podaje wykres zależności wysokości zysku ogólnego od czasu trwania kampanji przy dwóch cenach sprzedażnych cukru.

Z analizy wszystkich przytoczonych wzorów wynika, że spółczynnik straty wydajności γ jest bardzo ważnym czynnikiem w kalkulacji kosztów produkcji i zysku ogólnego.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

La plus avantageuse durée de la campagne sucrière.

Résumé.

Le présent travail est un essai de l'application du principe de la proportionnalité technologique à la solution de certains problèmes concernant le calcul des frais de la fabrication et des bénéfices de la production du sucre. Ce principe avait été formulé par K. Smoleński il y a longtemps.

Pour le calcul des frais moyens de la fabrication (K_p) *de 100 kg de sucre on établit la formule:*

$$K_p = a + \frac{100}{w}\left(b + \frac{A}{n}\right),$$

dans laquelle:

$$A = \frac{M}{P}.$$

Ici a — *signifie les frais proportionnels à la quantité du sucre fabriqué,*
w — *le rendement moyen des betteraves en sucre (en % du poids des betteraves),*
b — *les frais directs de la fabrication, rapportés à 100 kg de betteraves,*
M — *le total des dépenses permanentes,*
n — *la durée de la campagne (jours),*

P — la quantité de betteraves travaillées en 24 heures (en quintaux métriques).

Le rendement moyen en sucre w est calculé à l'aide de la formule:

$$w = \frac{2w_0 - \gamma n}{2};$$

ici w_0 — signifie le rendement au début de la campagne,
γ — le coefficient de la diminution du rendement.

La formule suivante (simplifiée) sert à calculer la durée n de la campagne, qui garantit les frais minima de la fabrication:

$$n = \alpha\,(\beta - \alpha)\,;$$

dans cette formule:

$$\alpha = \sqrt{\frac{A}{b}}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2\,w_0}{\gamma}}$$

Le diagramme sur Fig. 61 donne la dépendance entre les frais de la fabrication et la durée de la campagne.

Les bénéfices totaux, obtenus de la vente du sucre, s'expriment par la formule:

$$Z = (c - a) \times P \times n \times \frac{w}{100} - (b\,n\,P + M)$$

dans laquelle c est le prix de vente de 100 kg de sucre, le reste des symboles— comme ci-dessus.

La durée de la campagne, qui assure des bénéfices totaux maxima, s'exprime par la formule:

$$n = \frac{100}{\gamma}\left[\frac{w_0}{100} - \frac{b}{c - a}\right]$$

Le diagramme sur Fig. 62 donne la dépendance entre l'importance des bénéfices totaux et la durée de la campagne.

Si une quantité de sucre, fixe pour la donnée sucrerie et fabriquée pendant n_1 jours, est vendue à un prix plus élevé c_1, et le reste du sucre, fabriqué pendant n_2 jours, — à un prix plus bas c_2, alors la durée de la campagne, qui garantie des bénéfices totaux maxima, est:

$$n = \frac{100}{\gamma}\left[\frac{w_0}{100} - \frac{b}{c_2 - a}\right].$$

Si dans le même cas les frais de la fabrication d'une quantité fixe de sucre, vendue à un prix plus élevé c_1, sont b_1, et les frais de la fabrication du reste du sucre, vendu à un prix plus bas c_2, sont inférieurs = b_2, alors la durée de la campagne, qui assure les profits totaux maxima, est:

$$n = \frac{100}{\gamma}\left[\frac{w_0}{100} - \frac{b_2}{c_2 - a}\right]$$

Si $n_2 = n - n_1 > 0$, alors la production du sucre vendu à un prix inférieur est profitable et les frais de la fabrication devraient être:

$$b_2 < (c_2 - a)\left(\frac{w_0 - \gamma n_1}{100}\right).$$

Si la production de ce sucre, qui se rachète, doit durer n_2 jours, alors les frais de la fabrication devraient être:

$$b_2 = (c_2 - a)\left[\frac{w_0 - (n_1 + n_2)\gamma}{100}\right].$$

Si la production de ce sucre (à prix inférieur) ne doit donner ni profits ni pertes, alors les frais de la fabrication devraient être:

$$b_2 = (c_2 - a)\left[\frac{2w_0 - \gamma n_1 (2 + \varepsilon)}{100}\right]$$

Dans cette formule:

$$\varepsilon = \frac{n_2}{n_1}$$

Le diagramme sur Fig. 63 donne la dépendance entre l'importance des bénéfices totaux et la durée de la campagne pour deux prix de vente du sucre.

L'examen des formules, données ci-dessus, conduit à la conclusion que le coefficient γ de la diminution du rendement est un facteur très important dans le calcul des frais de la fabrication et des bénéfices totaux.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. 18 luty — 18 maj 1930 r.

XXXVIII

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Dalsze badania nad związkami pektynowemi.*)

Związki pektynowe, jak wiadomo każdemu cukrownikowi, odgrywają poważną, a naogół szkodliwą, rolę w procesach technologicznych przemysłu cukrowniczego. O chemicznym ich charakterze jeszcze niedawno, bo przed laty 15, wiedziano bardzo niewiele poza tem, że są to substancje koloidalne typu węglowodanów, posiadające jednak własności kwasowe i dające przy hydrolizie galaktozę i arabinozę. Pierwszym badaczem, który rzucił światło na ich odrębny charakter chemiczny był K. Smoleński, który jeszcze w r. 1912 wykazał, że związki pektynowe zawierają w swej cząsteczce kwas typu kwasu glukuronowego, t. j. o budowie:

$$\begin{matrix} O \\ H \end{matrix}\!\!>\!C - CHOH - CHOH - CHOH - CHOH - COOH,$$

a następnie udowodnił, że jest to kwas galakturonowy. Kwas ten po raz pierwszy otrzymany został w postaci soli barowej przez M. L. Suarez'a (1917 r.). Dalsze światło na skład i budowę związków pektynowych rzuciło wykrycie w nich, przez Th. von Fellenberg'a (1914 — 1918 r.), alkoholu metylowego, związanego estrowo z grupą karboksylową kwasu galakturonowego:

$$\ldots . - CO.O.CH_3$$

Obszerne badania, wykonane między rokiem 1918 a 1928 przez F. Ehrlich'a z jednej strony, a przez K. Smoleńskiego z drugiej— w należytej mierze wyjaśniły skład i budowę związków pektynowych buraka cukrowego. K. Smoleński pierwszy wykrył (1924 r.) wśród produktów hydrolizy substancji pektynowej kwas octowy, związany estrowo z jedną z grup — *CHOH* kwasu galakturonowego:

$$\ldots . - HCO\ CO.CH_3 - \ldots .$$

*) Gaz. Cukr., 68, 1931 r., str. 397.

Według wyników współczesnych badań sprawa związków pektynonowych buraka przedstawia się jak następuje. Związki pektynowe w dojrzałym normalnym buraku zawarte są wyłącznie w miąższu, w soku zaś komórkowym — według ścisłych badań wykonanych przez nas wspólnie z p. H. Teraszkiewiczówną — niema ich zupełnie. Dopiero przy dłuższem przechowaniu buraka, a szczególniej przy psuciu się buraków, związki pektynowe ulegają hydrolizie i przechodzą do soku. W burakach niedojrzałych lub pochodzących z nienormalnego okresu wegetacji (dżdżyste i chłodne lato) pewna ilość związków pektynowych zawarta jest w soku, przez co przerób takich buraków zostaje utrudniony. Związki pektynowe zawarte są w miąższu w postaci nierozpuszczalnej w zimnej wodzie (t. zw. pektoza). Zawartość związków pektynowych w miąższu jest bardzo znaczna i wynosi według badań wykonanych przez nas wspólnie z p. W. Włostowską ok. 65%, w tem ok. 35% galakturonidu i ok. 30% arabanu. Licząc w buraku 5% miąższu, znajdziemy, że burak cukrowy zawiera ok. 3,25% związków pektynowych, a więc ilość bardzo znaczną, która zachęca do prób fabrycznego ich otrzymywania z wysłodków i przemysłowego ich zastosowania [1]). Już przez ogrzewanie z wodą np. w 100°, a szybciej przy ogrzewaniu z wodą słabo zakwaszoną kwasem mineralnym (np. solnym), związki pektynowe przechodzą stopniowo do roztworu w postaci mało zmienionej. Proces ten przechodzenia związków pektynowych z miąższu do roztworu ma też miejsce (choć w normalnych warunkach w słabym stopniu) w baterji dyfuzyjnej, tak iż sok dyfuzyjny zawiera zawsze pewną nieznaczną ilość związków pektynowych.

Niepożądanemu z punktu widzenia cukrownika przejściu związków pektynowych do soku sprzyjają: dłuższy czas przebywania krajanki w baterji, zbyt wysoka temperatura dyfundowania szczególniej w ostatnich naczyniach, zbytnia kwasowość soku, zbyt cienka lub szarpana krajanka i t. d. Szczególniej ostrożnym trzeba być przy przerobie nadpsutych buraków, w których związki pektynowe znajdują się już częściowo rozpuszczone w soku, częściowo w postaci zmienionej, łatwiej przechodzącej do soku. Utrudniona cyrkulacja soku w baterji dyfuzyjnej jest niekiedy wywołana przez pęcznienie wysłodków, jako skutek oddziaływania zbyt wysokiej temperatury na związki pektynowe miąższu.

W wyciągu wodnym związków pektynowych, otrzymanym przez ogrzewanie miąższu np. ze słabo zakwaszoną wodą, znajdują się w koloidalnym roztworze dwa główne składniki związków pektynowych: araban i t. zw. „galakturonid”. Rozdzielić je można przez zagęszczenie roztworu i strącenie alkoholem, którego moc po zmieszaniu z roztworem winna wynosić ok. 75%. Część rozpuszczalna w takim alkoholu zawiera araban; jest to węglowodan złożony typu skrobi, dający przy hydrolizie kwasowej wyłącznie l-arabinozę:

$$(C_5H_8O_4)n + n\,H_2O = n\,C_5H_{10}O_5$$

Araban Arabinoza

W wodnym roztworze araban jest silnie lewoskrętny. Przez ogrzewanie z rozcieńczonym roztworem kwasu mineralnego araban łatwo

[1]) K. Smoleński opracował szczegółowo sposoby otrzymywania z wysłodków kleju roślinnego wysokiego gatunku, przewyższającego siłą klejącą klej stolarski lub gumę arabską. Sposób ten był wypróbowany w jednej z fabryk kleju na skalę fabryczną z pomyślnym skutkiem. Związki pektynowe mogą też mieć zastosowanie do wyrobu przetworów owocowych, głównie do marmelad.

ulega hydrolizie, dając stopniowo produkty o coraz mniejszej lewoskrętności, a później — prawoskrętne, wreszcie — silnie prawoskrętną *l*-arabinozę, o $[\alpha]_D^{20^\circ} = +105^\circ$.

Część nierozpuszczalna w 75% alkoholu tworzy właściwą substancję pektynową, t. zw. galakturonid.

W skład wielce złożonej cząsteczki galakturonidu wchodzą: kwas *d*-galakturonowy, alkohol metylowy, kwas octowy, *l*-arabinoza i *d*-galaktoza. Podstawę galakturonidu tworzy *sól magnezo-wapniowa estru metylowego kwasu acetylo-dwugalakturonowego*:

$$[(C_5H_7O_4 \,.\, COOCH_3)\ (C_5H_6O_3 \,.\, O \,.\, COCH_3 \,.\, COOMe)]\ n$$

Resztka estru metylowego kwasu galakturonowego (↓ $C_5H_7O_4 \,.\, COOCH_3$); Resztka soli kwasu acetylo-galakturonowego (↓ $C_5H_6O_3 \,.\, O \,.\, COCH_3 \,.\, COOMe$)

Galakturonid jest substancją wybitnie koloidalną typu liofilów: daje roztwory o bardzo wysokiej lepkości, przewyższającej znacznie lepkość roztworów gumy arabskiej, skłonne do pienienia się. Jest substancją silnie prawoskrętną: $[\alpha]_D^{20^\circ}$ = ok. $+150^\circ — 160^\circ$. Zasadowy octan ołowiu strąca go z roztworu.

Przy ogrzewaniu z rozcieńczonemi kwasami galakturonid ulega stopniowo hydrolizie. Najłatwiej ulegają oderwaniu przez hydrolizę: kwas octowy, alkohol metylowy i araban, nieco trudniej galaktan, bardzo trudno — grupy galakturonidowe.

Przez działanie wodnych roztworów alkaljów na galakturonid ulegają (z całą łatwością) hydrolizie grupy estrowe i zostaje oderwany alkohol metylowy i kwas octowy. Cząsteczka galakturonidu, pozbawiona alkoholu metylowego i kwasu octowego, tworzy t. zw. kwas pektynowy. Ten ostatni, ogrzewany np. z $\frac{n}{2}\,HCl$, zostaje pozbawiony przez hydrolizę grup arabanowych i galaktanowych i daje kwas poligalakturonowy, o wzorze $(C_6H_8O_6)_n$, zbudowany jak następuje:

$$
\begin{array}{cc}
— C_5H_7O_4 — & C_5H_7O_4 — \\
| & | \\
COOH & COOH
\end{array}
$$

Ten zaś przez energiczną hydrolizę kwasową, np. przez 2 — 3 - godzinne ogrzewanie z $\frac{n}{10}\ H_2SO_4$ w 125°—130°, daje kwas galakturonowy:

$$(C_6H_8O_6)\,n + n\,H_2O = n\,C_6H_{10}O_7$$

Kwas poligalakturonowy (i kwas pektynowy) jest w wodzie zimnej i gorącej mało rozpuszczalny. Strącony kwasem mineralnym z roztworu soli sodowej daje galaretowaty osad, koagulujący się lepiej po dodaniu alkoholu. Jego roztwór wodny jest silnie prawoskrętny: $[\alpha]_D^{20^\circ} = +280^\circ$). Zasadowy octan ołowiu strąca go z roztworu. Sole: sodowa, potasowa i amonowa są w wodzie rozpuszczalne, dając lepkie, pieniące się roztwory. Sole: wapniowa, magnezowa i metali ciężkich — są w wodzie nierozpusz-

czalne, a otrzymane z soli sodowej przez podwójną wymianę strącają się w postaci gęstej galarety, nawet z rozcieńczonego, np. 0,5%, roztworu.

Związki pektynowe, które przeszły do soku dyfuzyjnego, na defekacji pod wpływem silnie alkalicznego odczynu ulegną zmydleniu z oderwaniem od cząsteczki galakturonidu: alkoholu metylowego i kwasu octowego. Alkohol metylowy stopniowo ulotni się, kwas zaś octowy pozostanie w postaci soli i przejdzie do melasu. Kwas pektynowy ulegnie strąceniu, jako sól wapniowa, w postaci galaretowatego gelu, silnie utrudniającego odcedzenie soku od błota. Araban pozostanie w roztworze i przejdzie aż do melasu. Przy przerobie nadpsutych buraków może ulec oderwaniu także galaktan, który przejdzie do soku dyfuzyjnego i nie zostanie strącony wapnem. Araban i galaktan, jako koloidy, obniżają wartość soków. Można je zapewne usunąć przez działanie węgli aktywowanych.

Główne nasze badania nad związkami pektynowemi, których skrót tu podaliśmy, ukończone były jeszcze w r. 1927 [1]). Badania, wykonane w ostatnich paru latach, dotyczyły głównie niektórych koloidalnych i innych fizyko-chemicznych cech galakturonidu i kwasu poligalakturonowego [2]). Badany galakturonid z 4 grup karboksylowych posiadał dwie (t. j. połowę) związane estrowo z alkoholem metylowym, jedną (t. j. czwartą część) — wolną, i jedną — związaną w postaci soli. Stężenie jonów wodorowych dla roztworów wodnych takiego galakturonidu wynosi: przy stężeniu 0,1 $gr/100\ cm^3$ $pH = 3,7$; przy $c = 2,5$ $gr/100\ cm^3$ $pH = 3,07$, jest więc galakturonid kwasem kilkakrotnie słabszym od kwasu poligalakturonowego (porównaj dalej!). Wyniki elektromianowania galakturonidu ługiem dają wykres bardzo zbliżony do wykresu elektromianowania kwasu poligalakturonowego i przemawiają za buforowym jego charakterem. Bardzo ciekawe wyniki dały oznaczenia lepkości wodnych roztworów galakturonidu. Tablica I daje zależność lepkości od stężenia, tablica II — zależność lepkości od temperatury.

TABLICA I.

Lepkość roztworów galakturonidu w zależności od stężenia (w temperaturze 35°)

Stężenie $gr/100\ cm^3$	Lepkość względna	Stężenie	Lepkość
2,500	13,31	0,155	1,37
1,250	4,56	0,077	1,16
0,625	2,47	0,038	1,11
0,310	1,66	0	1,00

[1]) K. Smoleński, Roczniki Chemji, t. III (1923), str. 86; K. Smoleński i W. Włostowska, ibidem, t. VII (1927), str. 633; K. Smoleński, ibidem, t. IV (1924), str. 72; K. Smoleński i W. Włostowska, ibidem, t. VI (1926), str. 743.

[2]) K. Smoleński, W. Włostowska i A. Młynarski, Roczniki Chemji, t. X (1930), str. 328; W. Włostowska, ibidem, t. IX (1929), str. 371 i t. X (1930), str. 342.

TABLICA II.

Lepkość rozlworów galakluronidu w zależności od temperatury.

Stężenie 5 $gr/100\ cm^3$		Stężenie 1,25 $gr/100\ cm^3$	
Temperatura	Lepkość	Temperatura	Lepkość
35°	75,8	20°	4,54
40°	68,3	35°	4,20
60°	55,0	40°	4,04
80°	45,0	60°	3,70
—	—	80°	3,33

Z danych tych tablic widać, jak niezmiernie wysoką lepkość posiadają roztwory galakturonidu; szczególniej w niższych temperaturach. Lepkość jest największa w pobliżu $pH = 7{,}0$.

Pomiary napięcia powierzchniowego wykazały, że galakturonid w wodnych roztworach jest substancją silnie powierzchniowo czynną: napięcie względne σ_w dla roztworu o $c = 2{,}5\ gr/100\ cm^3$ wynosi 77,6. Krzywa zależności σ od c posiada kształt typowy dla substancyj powierzchniowo czynnych. Przy zmianie pH roztworu maximum napięcia przypada ok. punktu obojętnego.

Znalezione cechy fizyko-chemiczne galakturonidu, a także inne jego własności, dawniej już poznane, świadczą o tem, że jest to koloid hydrofilny powierzchniowo czynny.

Podobne badanie zostało przeprowadzone także dla podstawowej substancji związków pektynowych, t. j. dla kwasu poligalakturonowego. Badaniu został poddany zarówno wolny kwas poligalakturonowy jak jego sól sodowa.

Na zasadzie analizy elementarnej oraz oznaczenia grup heksuronidowych i galakturonidowych kwasowi temu należy przypisać wzór:

$$(C_6H_{10}O_7 - H_2O)_n = (C_6H_8O_6)_n$$

Rozpuszczalność jego w wodzie wynosi ok. 0,11 $gr/100\ cm^3$. Płynu Fehling'a bezpośrednio nie redukuje; po hydrolizie kwasowej—redukuje silnie. pH roztworu (0,1 $gr/100 cm^3$) wynosi 3,1; jest więc kwas poligalakturonowy kwasem nieco mocniejszym od kwasu octowego. Z wyników elektromiareczkowania można było obliczyć stałą dysocjacji kwasu, która wynosi

$$K = 0{,}8 \cdot 10^{-4}$$

czyli jest zbliżona do stałej dysocjacji kwasu winowego. Obliczenie stopnia dysocjacji dało: $\alpha = 12 - 15\%$.

Lepkość roztworów i obniżenie napięcia powierzchniowego są mniejsze, niż dla galakturonidu.

Roztwór wodny kwasu poligalakturonowego ulega koagulacji szczególniej łatwo przez działanie katjonów; już bardzo małe stężenia: HCl, KCl, KBr, K_2SO_4, $BaCl_2$, $AlCl_3$ strącają męt kwasu poligalakturonowego.

Kwas poligalakturonowy strąca się również z roztworem błękitu metylenowego (posiadającego dodatni ładunek), nie strąca się zaś z rubinem Kongo (o ujemnym ładunku). Wynika z tego wszystkiego, że kwas poligalakturonowy posiada ładunek ujemny. Potwierdzone to zostało ostatecznie przez pomiary elektroforezy (wędrówki cząstek w polu elektrycznem); w punkcie izoelektrycznym pH = ok. 2,1. Próby cedzenia przez sączki membranowe o różnej wielkości por prowadzą do wniosku, że cząstki kwasu poligalakturonowego mają średnicę poniżej 5 μμ, i są niewidzialne już w ultramikroskopie.

Badanie kwasu poligalakturonowego, uzupełnione przez badanie jego soli, prowadzi do wniosku, że kwas ten jest koloidem hydrofilnym powierzchniowo czynnym, podobnie jak galakturonid, ale o nieco słabiej wyrażonych własnościach koloidalnych.

STRESZCZENIE.

Autor w zwięzłej formie przedstawia współczesny stan chemji związków pektynowych, opierając się głównie na badaniach własnych (ogłoszonych drukiem w „Rocznikach Chemji") oraz na badaniach F. Ehrlich'a, a także omawia rolę, jaką związki te odgrywają w procesach cukrowniczych. Kompleks związków pektynowych składa się z jednej strony z „arabanu", z drugiej zaś — z „galakturonidu" (właściwej substancji pektynowej), który jest polimerem wapniowo-magnezowej soli estru metylowego kwasu acetylo-dwugalakturonowego sprzężonego z arabanem i z galaktanem. Podstawę galakturonidu tworzy kwas poligalakturonowy, $(C_6H_8O_6)\,n$, dający po hydrolizie kwasowej kwas *d*-galakturonowy, $C_6H_{10}O_7$. Dalej autor przytacza w silnym skrócie wyniki ostatnich swych badań, dotyczących głównie pewnych fizyko-chemicznych cech galakturonidu i kwasu poligalakturonowego (Roczniki Chemji, 1929 i 1930 r.), takich jak: pH, lepkość, napięcie powierzchniowe i t. p. Z badań tych wynika, że obydwie wskazane substancje są koloidami hydrofilnemi powierzchniowo czynnemi.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

Continuation des recherches sur les pectines.

Résumé.

L'auteur présente en forme concise l'état actuel de la chimie des pectines. L'auteur s'appuie surtout sur ses propres études (publiées dans les Annales de Chimie—„Roczniki Chemji") et sur les recherches de F. Ehrlich. L'auteur examine le rôle des pectines dans les procédés de la fabrication du sucre.

L'ensemble des substances pectiques se compose d'une part de „l'arabane", de l'autre — du „galacturonide" (substance pectique propre) qui est un polymère du sel de calcium et de magnesium de l'éther méthylique de l'acide acétylbigalacturonique lié avec l'arabane et le galactane. L'acide polygalacturonique $(C_6H_8O_6)n$ constitue la base du galacturonide; la hydrolyse de l'acide polygalacturonique, provoquée par des acides, donne l'acide d-galacturonique.

L'auteur rapporte ensuite en raccourci les résultats de ses dernières recherches, concernant principalement certaines propriétés physico-chimiques du galacturonide et de l'acide polygalacturonique (Annales de Chimie—„Roczniki Chemji", 1929 et 1930), comme par exemple: le pH, la viscosité, la tension superficielle etc. Les résultats de ces recherches prouvent que les deux substances mentionnées sont des colloïdes hydrophiles superficiellement actifs.

XXXIX

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. A. BRODOWSKI.

Badania nad Koloidami melasu. *)

Rozumienie poważnej roli, jaką odgrywają koloidy w cukrowniczych procesach technologicznych, staje się coraz powszechniejszem. Nie potrzebujemy już dzisiaj uzasadniać technikom cukrowniczym, dlaczego C. L. C. i Zakład Technologji Węglowodanów w ściślejszych swych naukowych badaniach poświęcają dużo wysiłków poznaniu koloidów buraka oraz soków i produktów cukrowniczych.

Specjalne prace nasze w tym zakresie, wykonane w ostatnich latach, dotyczyły: a) poznania koloidów melasu i b) koloidów soku buraczanego i dyfuzyjnego.

Ściślejsze badania nad koloidami melasów buraczanych były dotychczas nieliczne. Poważniejsze rezultaty osiągnięte zostały tylko przez Vl. Staněk'a, który otrzymał z melasu mieszaninę substancyj barwnych i wyodrębnił z niej substancję o bardzo wysokiem zabarwieniu i znacznej zawartości azotu (7,1—7,3%), którą nazwał kwasem fuskazynowym.

Badania, które poniżej będą w krótkości opisane, wykonane były w latach 1927 i 1928 jako praca doktorska inż. A. Brodowskiego[1]) i częściowo uzupełnione przez p. I. Waisównę na kilku różnych melasach. Celem pracy było otrzymanie z melasu (polskiego) większej ilości substancyj koloidalnych, rozdzielenie ich na poszczególne substancje lub grupy i zbadanie ich, głównie pod względem analitycznym i fizyko-chemicznym.

Jako metodę wydzielenia koloidów wybrano postępowanie uciążliwe, ale dające pewność, że otrzymano całość substancyj koloidalnych w stanie niezmienionym. Była to metoda dializy.

---

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 535.

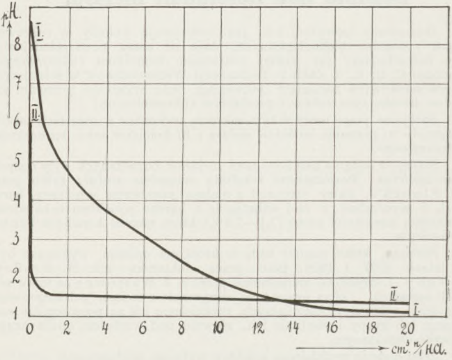
[1]) „Ueber Kolloide in der Melasse". Von der Eidgenössichen Technischen Hochschule in Zürich zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften genehmigte Promotionsarbeit vorgelegt von Alexander v. Brodowski, dipl. Ing.-Chem., Dresden-Leipzig, 1929.

Przed przystąpieniem do właściwej pracy wykonano *analizę melasu* oraz *oznaczenia niektórych własności fizyko-chemicznych*, stojących w związku z zawartością koloidów. Z oznaczeń analitycznych ciekawa jest zawartość azotu w różnych jego formach:

Azotu ogólnego	1,65%
„ białkowego + propepton. + pepton., według Rümpler'a	0,021%
„ białkowego, wedł. Barnstein'a . .	0,059%

Zawartość substancyj, nierozpuszczalnych w wodzie, wyniosła 0,196%, w nich około 60% popiołu i ok. 40% substancyj organicznych, a w tej liczbie ok. 7,5% rozpuszczalnych w eterze. Analiza popiołu prowadzi do wniosku, że jest on w znacznej części ultramaryną.

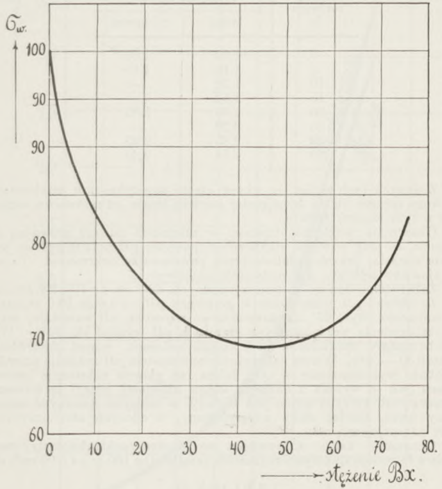
Oznaczenie *pH* dało ok. 8,9, melas był więc silnie alkaliczny na fenoloftaleinę. Wyniki elektromianowania melasu kwasem solnym (Rys 64) prowadzą do wniosku, że zawiera on znaczną ilość soli buforowych. Po zakwaszeniu melasu (do *pH* poniżej 2,0) wypadał z roztworu ciemnobrunatny kłaczkowaty osad.



Rys. 64. Krzywe elektromianowania kwasem solnym:
I-I — roztworu melasu, II-II — czystej wody.

Oznaczenia napięcia powierzchniowego dla roztworów melasu o różnem stężeniu dały charakterystyczną krzywą (Rys. 65) zależności σ od *c*: początkowo ze wzrostem stężenia — bardzo szybki spadek napięcia, z dalszym wzrostem stężenia dalszy — ale coraz powolniejszy — spadek, ok. 50°

Bx — najniższe napięcie, poczem powyżej 50° aż do 76° Bx — powolny wzrost napięcia. Minimum napięcia wynosiło: $\sigma = 50{,}4$ *dyn/cm* (w 18°) lub $\sigma_w = 68{,}9\%$. Z danych tych już wolno sądzić, że melas zawiera większą ilość koloidów powierzchniowo czynnych.



Rys. 65. Zależność napięcia powierzchniowego (σ_w) roztworów melasu od stężenia (*c*).

Ciekawy wynik dało oznaczenie zależności σ od *pH* (przy stałem stężeniu): maximum napięcia daje roztwór obojętny (*pH* = ok. 7,0), ze wzrostem kwasowości (aż do *pH* = 4) oraz ze wzrostem alkaliczności — napięcie spada (przy *pH* = 13,0 wynosi σ_w — 60,8%).

Ponieważ na zasadzie danych literatury nie można było wyciągnąć jasnego wniosku o lepkości roztworów melasu w porównaniu z lepkością roztworów sacharozy o tem samem stężeniu substancji suchej, wykonano bezpośrednie oznaczenia wiskozymetrem Ostwald'a w temperaturze 35°. Wyniki podaje tablica I i rys. 66.

TABLICA I.

Względna lepkość roztworów melasu i czystej sacharozy ($t = 35^0$).

Stężenie roztworu %	Względna lepkość	
	Melas	Sacharoza
0	1,00	1.00
5	1,15	1,15
10	1,32	—
15	1,54	—
20	1,85	1,85
25	2,20	—
30	2,85	2,95
40	4,94	2,40

Z danych tych widać, że wbrew często napotykanemu przekonaniu roztwory melasu nie są bynajmniej bardziej lepkie od roztworów sacharozy o tym samym Brix'ie.

Oznaczenia względnej lepkości w zależności od *pH* prowadzą do wniosku, że przy wzroście alkaliczności powyżej *pH* = 11,0 lepkość wyraźnie wzrasta, prawdopodobnie przez powstawanie cukrzanów. To samo zjawisko wykryto dla roztworów sacharozy.

Zabarwienie danego melasu wynosiło ok. 420° St. na 100 Bx/100 *cm*.

Ze zmianą *pH* zabarwienie w granicach *pH* od 4,0 do 10,0 znacznie się zmieniało (Rys. 67), a mianowicie ze wzrostem *pH* wzrastało; przyrost zabarwienia we wskazanych granicach *pH* wyniósł ok. 50%. Wyniki te zostały sprawdzone na 5 innych melasach, wzrost zabarwienia wynosił 30 — 40%. Wzrost zabarwienia ze wzrostem *pH* znajduje prawdopodobnie wytłumaczenie w tym fakcie, że główne substancje barwne melasu (jak to wynika z dalszego ciągu niniejszej pracy) są kwasami organicznemi, których anjon jest barwny: w odczynie kwaśnym mamy wolny kwas, bardzo słabo zdysocjowany, w odczynie alkalicznym — silnie zdysocjowaną sól.

Oznaczono także zabarwienie na drodze spektrofotometrycznej. Tablica II podaje spółczynniki gaszenia światła ε (na 100 *gr s.s.*/100 cm^3) dla

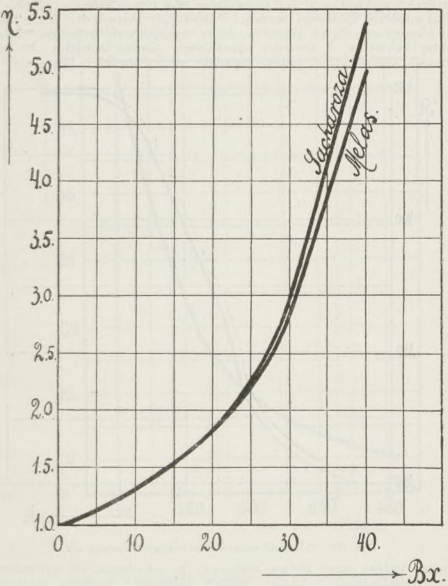
TABLICA II.

Spółczynniki gaszenia światła dla roztworów melasu (pH = 7,5).

Długość fali, λ	Spółczynnik ε	Długość fali, λ	Spółczynnik ε
440	50,39	620	10,18
480	34,90	660	7,85
500	28,23	700	6,00
540	18,88	740	4,50
580	13,17	770	4,06

różnych długości fali λ w μμ. Badano roztwór melasu, odsączony przez „gruby" sączek membranowy (Rys. 68).

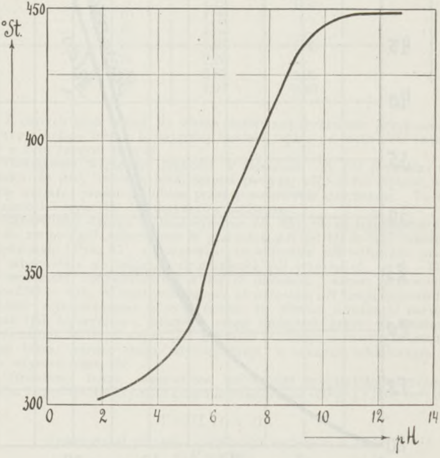
Wykonanie dializy i otrzymanie koloidów. Do dializy zastosowano duży dializator Gutbier'a (typ III) o pojemności naczynia ok. 3 *l*;



Rys. 66. Lepkość względna (η) roztworów sacharozy i melasu w zależności od stężenia (⁰Bx).

w jednej porcji przerabialiśmy 2,5—2,8 *kg*, ogółem zaś przedializowano ok. 10 *kg* melasu. Dializę prowadzono w temperaturze 60⁰—70⁰; wody, która przepływała w sposób ciągły, zużywano na każdą porcję melasu ok. 200—250 *l*. Dializę każdej porcji prowadzono aż do ok. 4⁰ Bx, co

wymagało 140—160 godzin. Ciekawe były zmiany smaku z posuwaniem się dializy naprzód: melas, który miał początkowo smak wyraźnie słonawy, po 20 godz. wyzbywał się tego smaku i był teraz przyjemnie słodki, z odsmakiem zlekka karmelowym; po 70 godz. słodycz zaczęła zanikać i roztwór miał smak gorzkawy, po 120—130 godz. roztwór nie miał zupełnie słodkiego smaku. Pozostający roztwór był silnie mętny od nierozpuszczalnych koloidów, które wydzieliły się w postaci kłaczkowatej zawiesiny, i posiadał zabarwienie ciemno-brunatne. W czasie trwania dializy pH stopniowo spadało od 8,7 do 5,5. Pozostające od

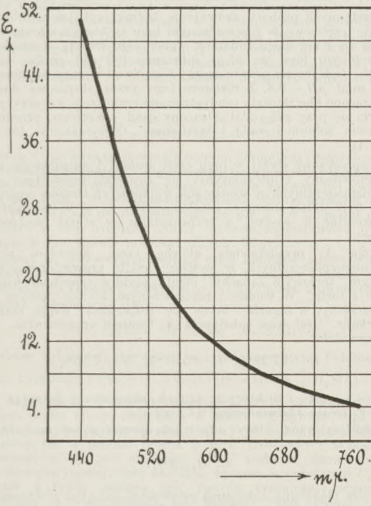


Rys. 67. Zależność zabarwienia roztworu melasu pH.

dializy każdej porcji melasu roztwory, po odcedzeniu od wydzielonych nierozpuszczalnych koloidów, zostały złączone i poddane ostatecznej dializie, która trwała ok. 140 godz. w temperaturze 40°—50°; w czasie tej dializy z roztworu wydzieliły się znów kłaczki koloidów, które oddzielono przez sączenie. Koloidy, które wydzieliły się w nierozpuszczalnym stanie w czasie głównej dializy, nazwiemy frakcją A; te, które wydzieliły się w czasie ostatecznej dializy—frakcją B; przesącz od tych ostatnich ostrożnie zagęszczono i wysuszono pod próżnią w temperaturze 30°—40°, otrzymując w ten sposób frakcję C.

Frakcji *A* otrzymano w suchym stanie **0,39%** na wyjściowy melas z zawartością popiołu ok. 30%, a po odliczeniu składników popiołowych, — **0,27%**; przedstawiała ona szaro-brunatny proszek, nie posiadający smaku, o ziemistym zapachu.

Frakcji *B* otrzymano **0,05%** na melas z zawartością popiołu 16,5% czyli **0,042%** koloidów organicznych; był to czarno-brunatny proszek bez smaku i zapachu.



Rys. 68. Krzywa spektrofotometryczna dla roztworu melasu.

Frakcji *C* otrzymano **0,63%** z zawartością popiołu 6,5%, czyli— **0,59%** koloidów organicznych.

Razem otrzymano koloidów organicznych: 0,27+0,042+0,59=**0,90%** na melas czyli ok. **1,2%** na substancję suchą.

Popiół frakcji *A* składał się głównie z *ultramaryny*, poza tem zawierał znaczną ilość *Ca*" (z soli wapniowych kwasów organicznych) i dość

sporo PO_4'''. Popiół frakcji B zawierał sporo $Ca^{\cdot\cdot}$, frakcji C—dużo $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$ i $Na^{\cdot}$.

Surowe frakcje A, B i C zostały poddane ekstrakcji kolejno: eterem, alkoholem i benzolem. Nie wdając się w opisywanie szczegółów postępowania, zaznaczymy tylko, że w ekstrakcie eterowym frakcji A wykryto w nieznacznej ilości *wyższe węglowodory* (smary?) oraz *wyższy kwas tłuszczowy*. ($C_{16}H_{24}O_4$?). W ekstrakcie alkoholowym frakcji C (rozpuszczalnej w wodzie) wykryto dużo sacharozy i cukru przemienionego.

We wstępnych próbach zauważono, że frakcja A (jak również B) rozpuszcza się częściowo w rozcieńczonym ługu (w którym ultramaryna nie rozpuszcza się i nie ulega zmianie); wobec tego frakcję A rozpuszczono w rozcieńczonym ługu (na 30 *gr* substancji 180 cm^3 wody + 70 cm^3 2 n $NaOH$) i odsączono prawie czarny roztwór od nierozpuszczonej części. Przesącz miał $pH = 8,8$. Z roztworu tego przez stopniowe dodawanie $2n$ HCl strącono kłaczkowaty osad; strącenie rozpoczęło się przy $pH = 4,2$ i skończyło się przy $pH = 2,0$. Strącony osad odsączono, przemyto słabym kwasem solnym i wodą i wysuszono. Otrzymano w ten sposób preparat A_3.

Nierozpuszczona wyżej w ługu część frakcji A składała się głównie, jak już mówiliśmy, z ultramaryny, ale zawierała prócz tego znaczną ilość nierozpuszczalnych w wodzie soli wapniowych *kwasów organicznych*, które nie były bliżej badane, ustalono tylko, że są wśród nich kwasy nierozpuszczalne w wodzie, a rozpuszczalne w eterze (wyższe kwasy tłuszczowe).

Frakcja A_3 przedstawiała główną część koloidów nieodwracalnych (nierozpuszczalnych w wodzie); był to prawie czarny proszek, o ziemistym, torfowym zapachu, identycznym z zapachem kwasu huminowego z torfu. W wodzie i rozcieńczonym kwasie solnym jest on nierozpuszczalny; w ługach — łatwo się rozpuszcza, dając czarno-brunatny roztwór. Jest więc substancja A_3 kwasem organicznym. Analiza elementarna dała:

$$C - 57,29\%;\quad H - 5,51\%;\quad N - 7,55\%.$$

Z zawartości azotu i niektórych innych własności substancja ta jest zbliżona do *kwasu fuskazynowego* S t a n ě k'a.

Najprostszy wzór, który odpowiada przytoczonej analizie, byłby bliski do:

$$C_9H_{10}NO_3.$$

Roztwór alkaliczny substancji pierwotnej, jako też poddanej hydrolizie, nie redukuje płynu Fehling'a. Przy gotowaniu z 32% $NaOH$, a silniej przy ogrzewaniu z wapnem sodowanem, wydziela się NH_3. Przy ogrzewaniu z pirydyną substancja rozpuszcza się prawie całkowicie, a z roztworu tego strąca się eterem.

Z roztworu substancji w ługu—o pH ok. 7,0 — większość soli metalicznych strąca ją obficie lub całkowicie. Prawie wszystkie sole metali ciężkich powodują całkowite strącenie (roztwór zostaje odbarwiony); rażącym wyjątkiem jest $HgCl_2$, który nie strąca zupełnie; natomiast octan rtęciowy strąca całkowicie.

Bardzo zbliżone do A_3 były koloidy B_3 i C_3 otrzymane z frakcyj B i C; miały one następujący skład elementarny:

$$B_3: C — 55{,}33; \quad H — 5{,}72; \quad N — 8{,}74$$
$$C_3: C — 54{,}73; \quad H — 5{,}74, \quad N — 8{,}65.$$

Nie wdając się w opis dalszego skomplikowanego postępowania, przez które otrzymane zostały inne preparaty z frakcyj A i B, zaznaczymy tylko, że udało się wśród nich wykryć nierozpuszczalne w wodzie substancje o charakterze *amfoternym*, t. j. rozpuszczalne zarówno w rozcieńczonych kwasach jak i w rozcieńczonych ługach lub amonjaku. Punkt izoelektryczny tych substancyj leży między $pH = 3—4$. Odznaczają się one bardziej czerwono-brunatnem zabarwieniem, w pirydynie są mało rozpuszczalne. Podajemy analizy organiczne kilku z tych preparatów:

	C —	H —	N
A_4 —	54,15 —	4,76 —	8,68
A_5 —	49,67 —	6,12 —	8,26.

Frakcję C, po wyekstrahowaniu eterem, alkoholem i benzolem, przerobiono w sposób następujący: 50 *gr* substancji rozpuszczono w 500 cm^3 wody, odcedzono od części nierozpuszczonej, poczem zakwaszono kwasem solnym do $pH = 3{,}0$. Strącony osad odcedzono, dał on preparat C_3 (patrz wyżej!). Przesącz zaś po zobojętnieniu do $pH = 7{,}0$ poddano wyczerpującej dializie w celu usunięcia $NaCl$, poczem zagęszczono i wysuszono, otrzymując w ten sposób preparat C_4 (ok. 30 *gr*).

Preparat C_4, zawierający główną część koloidów odwracalnych (rozpuszczalnych w wodzie), przedstawiał jasno brunatny proszek, nie posiadający smaku ani zapachu. Zawierał on 5,7% popiołu, głównie $Ca^{··}$ i $Mg^{··}$. Analiza elementarna dała:

$$C — 47{,}23; \quad H — 5{,}55; \quad N — 3{,}97.$$

Roztwór substancji pierwotnej nie redukuje płynu Fehling'a; natomiast po hydrolizie kwasowej (3-godz. gotowanie z $\frac{n}{2}$ H_2SO_4)— redukuje obficie, dając ok. 50% cukrów redukujących. Z produktów hydrolizy otrzymano słodki syrop, skręcający w prawo. Z syropu tego udało się otrzymać benzylo-fenylo-hydrazon, który po kilkakrotnej krystalizacji przedstawiał się w postaci igiełek o p. t. 170°—173°. Wskazywało to na obecność w syropie *arabinozy*. Ilość arabanu, oznaczona według metody floroglucynowej, dała ok. 25% *arabanu* w substancji C_4. W tymże syropie wykryto znaczną ilość cukrów energicznie fermentujących z drożdżami, a więc glukozy lub fruktozy (lub jednej i drugiej). W świetle tego badania substancja C_4 jest prawdopodobnie mieszaniną koloidów nieodwracalnych (zawierających N) i *węglowodanów złożonych:* arabanu i prawdopodobnie dekstranu.

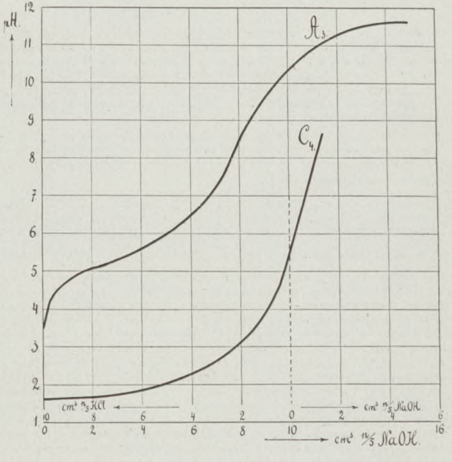
Aczkolwiek badanie nasze w tem stadjum, do którego zostało doprowadzone, nie pozwoliło nam rozdzielić mieszaniny koloidów organicznych melasu na poszczególne indywidua chemiczne, daje nam jednak możność twierdzić, że w melasie, obok nieznacznej ilości wyższych kwasów tłuszczowych (zawartych w postaci soli czyli mydeł), znajdują się dwie grupy koloidów:

1) *Koloidy nieodwracalne* (nierozpuszczalne w wodzie); cechuje je charakter kwasowy lub amfoterny, bardzo intensywne czarno-brunatne zabarwienie, znaczna zawartość N (7,5—8,7%).

2) *Koloidy odwracalne* (rozpuszczalne w wodzie); cechuje je obojętny charakter chemiczny, jasno brunatne zabarwienie (ewentualnie bezbarwność), niska zawartość (ewentualnie nieobecność) N; wśród substancyj tych wykryliśmy znaczną zawartość arabanu i prawdopodobnie dekstranu.

Fizyko-chemiczne cechy koloidów melasu. Jako przedstawiciel grupy koloidów nieodwracalnych zbadany został koloid A_3, jako koloid odwracalny—preparat C_4, zawierający zresztą jeszcze domieszkę koloidów nieodwracalnych.

Elektromiareczkowanie tych koloidów dało następujące wyniki. (Rys. 69). Koloid nierozpuszczalny, energicznie wymieszany z wodą, dał początkowe pH=3,5—3,6, t. j. zachował się jak słaby lub średnio mocny



Rys. 69. Elektromianowanie roztworów koloidów: A_3 (nieodwracalnego) i C_4 (odwracalnego).

kwas organiczny. Przy $pH = 4,8$ roztwór wyraźnie zaczął się barwić na brunatno. Przy mianowaniu $\frac{n}{5}$ $NaOH$ do otrzymania $pH = 7$ zużyto na $0,5\, gr$ substancji (w $50\, cm^3$ wody) — $6,8\, cm^3$ $\frac{n}{5}$ $NaOH$, do $pH = 8,5$ zużyto $8,0\, cm^3$ $NaOH$. Z kształtu krzywej mianowania wolno sądzić, że ostateczne tworzenie soli skończyło się dopiero przy $pH =$ ok. 11,0 po zużyciu ok. 11,0 cm^3 ługu, oraz że substancja zawiera prawdopodobnie kilka grup o charakterze kwasowym, i że grupy te posiadają różną siłę kwasową. Roztwór substancji C_4 posiadał $pH = 5,5$; mianowano go zarówno ługiem jak kwasem, z wyników wolno sądzić, że w substancji C_4 zawarty jest (jako domieszka) słaby kwas organiczny, częściowo w postaci wolnej, częściowo w postaci soli.

Kataforeza wykonana była w aparaciku Gałeckiego. Dla roztworu koloidu A_3 ($pH =$ ok. 7) ciemno zabarwiona warstwa wędrowała bardzo szybko od katody do anody. Potwierdziło to ostatecznie kwasowy charakter substancji A_3 czyli głównego koloidu nieodwracalnego. Preparat C_4 dał złożony przebieg kataforezy: zależnie od tego, czy roztwór zakwaszano czy alkalizowano, — barwna substancja wędrowała do anody lub do katody. Wskazuje to na złożony skład C_4, jako mieszaniny kilku koloidów.

Strącanie koloidów (koagulacja). O strącaniu koloidu nieodwracalnego A_3 wyżej była już mowa. Z roztworu soli sodowej tego koloidu o $pH =$ ok. 7,0 — wszystkie wypróbowane sole metali ciężkich (oprócz $HgCl_2$) strącają koloid dostatecznie, użyte w ilości $5\, cm^3$ $\frac{n}{10}$ roztworu na $1\, cm^3$ 0,5%-go roztworu koloidu. Najlepiej, bo całkowicie, tak iż przesącz jest bezbarwny, strącają: octany kadmu, ołowiu, rtęci, miedzi, siarczan miedzi i azotan srebra; słabiej (przesącz jasno brunatny) — chlorek glinu, octan niklu; jeszcze gorzej (przesącz brunatny) — $CaCl_2$ ($2\, cm^3$ $2n$ roztworu), $BaCl_2$ („), $Ba(OH)_2$ i $Ca(OH)_2$.

Bardzo starannie wypróbowano strącanie koloidu odwracalnego C_4 przy użyciu rozmaitych soli w różnych ilościach. Przy dodaniu wielu soli pH spadało. Do roztworów, zadanych uprzednio roztworem odpowiedniej soli, dodawano następnie pewną ilość roztworu $NaOH$ aż do wyraźnego niebieszczenia papierka lakmusowego. Z licznych wypróbowanych soli całkowite strącenie ciał barwnych i otrzymanie bezbarwnego przesączu otrzymano jedynie przy użyciu dostatecznej ilości: octanu ołowiu lub chlorku glinu, po dodaniu $NaOH$ do słabo alkalicznego odczynu.

Octan ołowiu w słabo-alkalicznym roztworze (zasadowy octan ołowiu) jest więc najlepszym odczynnikiem, strącającym zarówno koloidy nieodwracalne jak odwracalne, a więc najlepiej odbarwiającym roztwór koloidów melasowych. Należy podziwiać, jak na drodze czysto empirycznej chemja cukrownicza oddawna trafnie wybrała główny odczynnik do odbarwiania roztworów cukrowniczych, — t. j. zasadowy octan ołowiu.

Z odczynników „wysalających" najlepszy efekt dał nasycony roztwór siarczanu amonowego, gorszy — nasycony roztwór siarczanu cynkowego,

zupełnie słaby — nasycony roztwór chlorku sodowego. Roztwory wody wapiennej w różnej ilości nie strącają zupełnie; roztwory wodorotlenku barowego $\left(\frac{n}{4}\text{ roztwór}\right)$ wywołują nieznaczną koagulację.

N a p i ę c i e p o w i e r z c h n i o w e. Tablica III daje napięcia powierzchniowe względne σ_w koloidów A_8 i C_4 w zależności od stężenia.

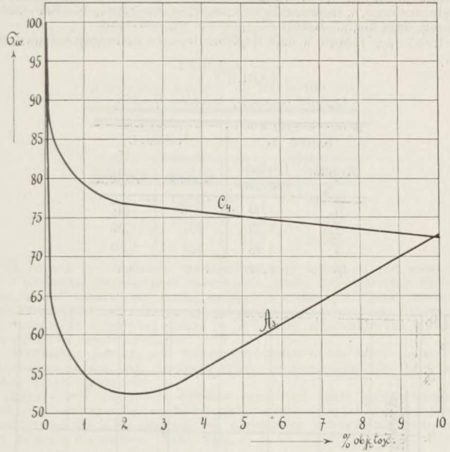
TABLICA III.

Napięcia powierzchniowe roztworów koloidów (t=18°).

Roztwór A_8; $pH=8,7$		Roztwór C_4; $pH=5,5$	
Stężenie, $^0/_0$% objętościowe	Napięcie σ_w %	Stężenie	Napięcie
0	100%	0	100%
0,008	88,1	0,008	99,3
0,04	85,3	0,05	90,0
0,2	70,3	0,08	89,7
0,5	60,0	0,21	83,8
1,0	54,2	0,42	81,6
2,5	52,4	0,83	79,3
5,0	59,2	2,5	76,1
10,0	72,7	5,0	74,7
		10,0	72,4

Z danych tablicy oraz z odpowiednich wykresów (Rys. 70) widzimy, że obydwa koloidy są substancjami powierzchniowo czynnemi. Koloid nieodwracalny A_8 (w alkalicznym roztworze) należy zaliczyć do koloidów silnie powierzchniowo czynnych.

Krzywa zależności napięcia od stężenia dla koloidu C_4 ma zwykły charakterystyczny kształt, t. j. wykazuje początkowo szybki spadek, który następnie ze wzrostem stężenia staje się coraz to słabszy. Krzywa dla koloidu nieodwracalnego A_8 posiada minimum przy pewnem stężeniu koloidu (ok. 2,5%), poczem z dalszym wzrostem stężenia — wzrasta; krzywa ta przypomina więc krzywe, otrzymywane przez nas dla roztworów cukrów białych i melasu. W świetle tych pomiarów staje się rzeczą prawie pewną, że niskie napięcie melasów i innych produktów cukrowniczych uwarunkowane jest głównie obecnością koloidów organicznych.



Rys. 70. Napięcie powierzchniowe (σ_w) roztworów koloidów: A_3 i C_4 w zależności od stężenia c (% objętościowe).

TABLICA IV.

Zależność napięcia powierzchniowego roztworów koloidów od pH.

Odczyn	A_3	C_4
Silnie kwaśny . . .	—	σ_w=72,7
Słabo kwaśny . . .	σ_w=93,7	79,3
Alkaliczny	59,2	80,1

Ciekawy jest wpływ *pH* na napięcie powierzchniowe roztworów, uwidoczniony w tablicy IV.

Napięcie koloidu A_3 przy zakwaszaniu roztworu silnie wzrasta w porównaniu z roztworem alkalicznym; dla koloidu C_4 mamy odwrotną zależność, ale słabo wyrażoną.

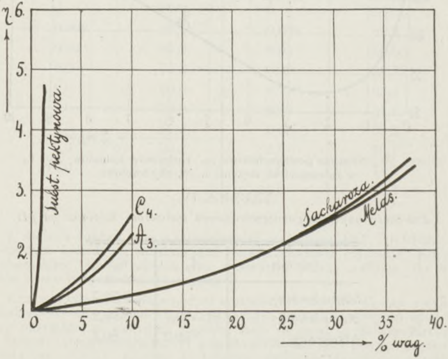
Zauważono też w licznych doświadczeniach, że roztwory koloidu nieodwracalnego w roztworze kwaśnym silnie się pienią, w alkalicznym zaś—nie dają piany. Koloid C_4 sprawuje się odwrotnie.

Lepkość. Tablica V daje względne lepkości roztworów koloidów A_3 C_4.

TABLICA V.

Lepkość roztworów koloidów (t=35°).

Koloid A_3		Koloid C_4	
Stężenie %	Lepkość względna	Stężenie	Lepkość
0	1,00	0,83	1,07
2,5	1,23	2,5	1,26
5	1,48	5,0	1,59
10	2,29	10,0	2,61



Rys. 71. Lepkość względna (η) roztworów koloidów A_3 i C_4 w zależności od stężenia, w porównaniu z lepkością sacharozy, melasu i substancji pektynowej.

Z danych tych oraz z wykresu (Rys. 71) widzimy, że lepkość roztworów badanych koloidów jest większa, aniżeli roztworów sacharozy.

W porównaniu natomiast z lepkością wybitnie hydrofilnych koloidów, jak np. związków pektynowych, jest ona nieznaczna.

Zabarwienie. Tablica VI podaje zabarwienie koloidów, przeliczone na 100 *gr*/100 *cm*³.

TABLICA VI.

Zabarwienie koloidów na 100 gr/100 cm³.

Koloid A_3		Koloid C_4	
pH roztworu	Zabarwienie °*Sl.*	*pH*	Zabarwienie
5,4	65 963	1,7	8 309
7,5	66 577	5,4	9 413
		12,1	10 568

Z danych tych widzimy, że nieodwracalny koloid A_3 jest substancją o niezwykle intensywnem zabarwieniu, około 150—200 razy silniejszem, aniżeli zabarwienie suchej substancji melasu. 0,5%-owy roztwór tego koloidu jest tak zabarwiony, jak melas nierozcieńczony. Zabarwienie melasu jest w głównej mierze (w 70%-ach) uwarunkowane obecnością koloidów nieodwracalnych.

Według uzupełniających badań, wykonanych na kilku melasach, zabarwienie melasu jest, zgrubsza biorąc, proporcjonalne do ilości koloidów nieodwracalnych.

Zabarwienie obydwóch koloidów oznaczono także spektrofotometrycznie. Powstrzymując się tu od podania całkowitej tablicy, podajemy wyniki tylko dla kilku długości fal, przypisując jednocześnie spółczynniki gaszenia dla melasu. (Tabl. VII).

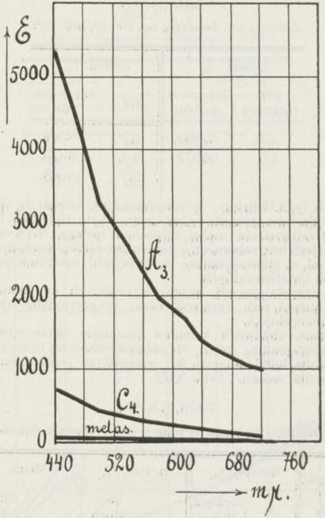
TABLICA VII.

Spółczynniki gaszenia światła ε dla roztworów koloidów.

Długość fali μμ	Koloid A_3		Koloid C_4		Melas	
	ε	Stosunek do ε_{620}	ε	Stosunek	ε	Stosunek
480	4 124	2,51	542	2,74	34,9	3,43
620	1 640	1,00	198	1,00	10,18	1,00
720	984	0,60	114	0,57	5,25	0,52

W tablicy tej rubryka „stosunek do ε_{620}" oznacza: stosunek spółczynnika gaszenia dla fali danej długości do spółczynnika dla fali o długości 620 μμ. Fala 480 odpowiada niebieskiemu światłu; spółczynnik ε dla niej jest proporcjonalny do żółtego zabarwienia roztworu; fala 620 odpowiada żółtemu światłu i spółczynnik dla niej odpowiada

niebieskiemu zabarwieniu roztworu. Z danych tablicy oraz z wykresu (Rys. 72) widać, że najbardziej żółte zabarwienie posiada sam melas. Ciała barwne o najbardziej żółtem zabarwieniu są związkami o słabo wyrażonych koloidalnych własnościach (semikoloidami) i w czasie procesu



Rys. 72. Krzywe spektrofotometryczne dla roztworów koloidów A_3 i C_4.

dyfundowania przeszły przez błonę. Ciała te są produktami słabej względnie kondensacji i tworzą się (lub przechodzą z soku surowego) już w sokach rzadkich. Ciała barwne bardziej czerwono fiołkowe są produktami daleko posuniętej kondensacji i tworzą się głównie w warnikach przy długotrwałem silnem przegrzaniu roztworu.

Odbarwiające działanie węgli aktywowanych i defekosaturacji na roztwory koloidów. Dla koloidu nieodwracalnego A_3 wypróbowano działanie Standard-Noritu, dodając go

1 *gr* na 100 cm^3 0,5%-go roztworu i ogrzewając pół godziny w 70°—80°. Efekt odbarwienia wynosił:

przy pH = 5,4 . . . . . 34,6%
7,5 . . . . . 29,2%

Identyczne doświadczenia dla roztworu koloidu C_4 (pH = 5,5) dały następujące efekty:

Karborafina 52,8%
Standard-Norit 29,1%

1 *gr* Standard-Noritu pochłonął, według tych doświadczeń, ok. 0,15 *gr* koloidu A_3 lub C_4; karborafina—ok. 0,25 *gr* koloidu C_4, — w przypuszczeniu, że koloidy te są jednolitą substancją. Licząc zaś na pochłonięte jednostki barwne (stopnie Stammer'a) znajdziemy, że Standard - Norit pochłonął z koloidu nieodwracalnego ok. 20 000° St., z koloidu C_4—tylko ok. 2 600°.

Bardzo ciekawe wyniki dała defekosaturacja roztworów koloidów. Do roztworów: 0,25%-go koloidu A_3 i 0,5%-go koloidu C_4 — dodawano 0,5% lub 1,0% CaO, ogrzewano do 80 — 90°, i saturowano CO_2 aż do prawie obojętnej reakcji, cedzono. Osiągnięto znaczne efekty odbarwienia, a mianowicie:

% CaO	Odbarwienie dla A_3	Odbarwienie dla C_4
0,5%	64,3%	69,5%
1,0%	87,4%	84,5%

Nie śmiąc na zasadzie tych doświadczeń wypowiadać wniosków co do wartości odbarwiającej zwykłej defekosaturacji w porównaniu z węglami aktywowanemi, zwracamy tylko uwagę na znaczny efekt odbarwiający defekosaturacji względem roztworów koloidów melasowych.

O chemicznej budowie koloidów melasu na zasadzie wykonanych dotychczas doświadczeń nic prawie powiedzieć się nie da. Z wielu własności fizyko-chemicznych koloidy nieodwracalne zbliżone są do t. zw. kwasów huminowych, zawartych np. w torfie lub w próchnicy gleby.

STRESZCZENIE.

Przed przystąpieniem do właściwej pracy wykonano *analizę* użytego *melasu* i oznaczenia pewnych własności fizyko-chemicznych. Wyniki elektromianowania prowadzą do wniosku, że melas zawiera znaczną ilość soli buforowych (Rys. 64). Oznaczenia napięcia powierzchniowego wskazują, że melas zawiera znaczną ilość substancyj powierzchniowo czynnych (Rys. 65). Krzywe oznaczeń lepkości (Tablica I i Rys. 66) wskazują, iż przy tym samym Bx roztwory melasu mają prawie taką samą lepkość, jak roztwory sacharozy. Bardzo ciekawą zależność wykryto między pH i zabarwieniem melasów (Rys. 67): w granicach pH od 4,0 do 10,0 — zabarwienie wzrasta stopniowo o 50%. Tablica II podaje wynik spektrofotometrycznych pomiarów roztworu melasu (Rys. 68).

Badane koloidy otrzymano przez wyczerpującą dializę dużych porcyj melasu. Otrzymane koloidy (których ilość ogólna wyniosła razem ok. 1,2% substancji organicznej na 100 substancji suchej melasu) oczyszczono przez ekstrakcję różnemi rozpuszczalnikami i przez dalsze frakcjonowanie podzielono je na dwie główne części: 1) *koloidy nieodwracalne* (nierozpuszczalne w wodzie), które cechuje charakter kwasowy lub amfoterny, bardzo intensywne czarno-brunatne zabarwienie, znaczna zawartość N (7,5—8,7%), i 2) *koloidy odwracalne* (rozpuszczalne w wodzie), które cechuje obojętny charakter chemiczny, jasno brunatne zabarwienie (ewentualnie bezbarwność), niska zawartość (ewentualnie nieobecność) N; wśród koloidów odwracalnych wykryto znaczną zawartość arabanu i prawdopodobnie dekstranu. Zbadano szczegółowo *fizyko-chemiczne cechy koloidów:* nieodwracalnego A_3 i odwracalnego C_1. Rys. 69 daje wyniki elektromianowania. Próby kataforezy wskazują, że A_3 posiada ładunek ujemny. Roztwór koloidu A_3, zobojętnionego ługiem, o pH ok. 7,0 dobrze jest koagulowany (i przez to odbarwiany) przez prawie wszystkie sole metali ciężkich (oprócz $HgCl_2$) oraz przez kwasy mineralne. Roztwór C_1 koagulowany jest dobrze przez octan ołowiu lub chlorek glinu, po dodaniu $NaOH$ do słabo alkalicznego odczynu. Tablica III i Rys. 70 dają napięcia powierzchniowe roztworów koloidów, które okazują się powierzchniowo czynnemi. Tablica V i Rys. 71 dają lepkość roztworów koloidów, która okazuje się znacznie wyższa, niż lepkość sacharozy. Zabarwienie koloidu A_3 wynosi ok. 65000°St., jest więc ok. 150—200 razy większe, aniżeli zabarwienie suchej substancji melasu. Koloid A_3 jest główną przyczyną zabarwienia melasu. Tablica VII i Rys. 72 podają pomiary spektrofotometryczne. Próby defeko-saturacji wykonane nad roztworami koloidów wykazały, że przy użyciu 1% CaO można osiągnąć b. wysoki efekt odbarwienia, wynoszący ok. 85%.

Professeur K. SMOLEŃSKI et Ingénieur A. BRODOWSKI.

Recherches sur les colloïdes de la mélasse.

Résumé.

Avant de commencer les recherches-mêmes on exécuta l'analyse de la mélasse employée et la détermination de certaines propriétés physico-chimiques de cette mélasse. Les résultats du titrage électrique conduisent à la conclusion que la mélasse contient une quantité considérable de sels-tampons (Fig. 64). La détermination de la tension superficielle montre que la mélasse contient une quantité considérable de substances superficiellement actives (Fig. 65). Les courbes de la viscosité (Table I et Fig. 66) indiquent, qu'à la même concentration Brix — les solutions de la mélasse ont presque la même viscosité que les solutions de saccharose. On établit une dépendance intéressante entre le pH et la coloration des mélasses (Fig. 67): pour une augmentation du pH entre les limites de 4,0 à 10,0 la coloration augmente de 50%. La Table II donne les résultats des mesures spectrophotométriques d'une solution de la mélasse étudiée (Fig. 68).

On obtint les colloïdes, employés pour les recherches, en dialisant à fond des quantités plus grandes de la mélasse. La quantité totale des colloïdes obtenus était de 1,2 gr de substance organique pour 100 gr de matières sèches de la mélasse. On épura les colloïdes par extraction à l'aide de différents

solvants et on les divisa ensuite en deux parties principales par fractionnement. 1. Les colloïdes irréversibles (insolubles dans l'eau) ont un caractère acide ou amphotère, une coloration très intense brune-noirâtre et une teneur élevée en azote (7,5—8,7%). 2. Les colloïdes réversibles (solubles dans l'eau) ont un caractère chimique neutre, une coloration brune-claire (ou même manque de coloration), une teneur basse en azote (ou même pas d'azote); parmi les colloïdes réversibles on découvrit une quantité considérable d'arabane et probablement de dextrane. On étudia en détail les propriétés physico-chimiques des colloïdes suivants: du colloïde irréversible A_3 et du colloïde réversible C_4. La Figure 69 donne les résultats du titrage électrique. Les essais de cataphorèse indiquèrent que le colloïde A_3 possède une charge électrique négative. Une solution du colloïde A_3, neutralisée par l'introduction d'une base et ayant un pH de 7,0 environ, se laisse bien coaguler (et en même temps décolorer) par presque tous les sels des métaux lourds (excepté $HgCl_2$) et par les acides minéraux. Une solution du colloïde C_4 se laisse bien coaguler par l'acétate de plomb et par le chlorure d'aluminium, après une introduction préalable de NaOH jusqu'à une réaction alcaline faible. La Table III et la Figure 70 donnent les tensions superficielles des solutions de ces colloïdes; les colloïdes sont superficiellement actifs. La Table V et la Figure 71 donnent les viscosités des solutions de ces colloïdes: la viscosité des colloïdes est supérieure à la viscosité du saccharose pur. La coloration du colloïde A_3 est de 65 000° Stammer, par conséquent 150—200 fois plus grande que la coloration des matières sèches de la mélasse. La coloration du colloïde A_3 est la cause principale de la coloration de la mélasse. La Table VII et la Figure 72 présentent les résultats des mesures spectrophotométriques. Les essais de chaulage et de carbonatation effectués sur des solutions des colloïdes prouvèrent qu'en employant 1% de CaO, on peut atteindre un effet de décoloration très haut, près de 85%.

XL.

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Badania nad koloidami soku buraczanego i soku dyfuzyjnego oraz nad ich koagulacją. *)

Koloidy organiczne buraka cukrowego były oddawna przedmiotem specjalnych badań dzisiejszego kierownika C. L. C. A więc: w latach 1903—1911 — wykrywa on — początkowo w osadach z zagrzewaczy soku surowego, a następnie w samym soku dyfuzyjnym i w soku buraczanym — nowy koloid organiczny — glukuronid kwasu buraczano-żywicowego, czyli kwaśną saponinę buraczaną, poznaje jej skład i budowę chemiczną oraz główne własności chemiczne i fizyczne; w latach 1910—1915 bada produkty hydrolizy ciał białkowych, strąconych z soku dyfuzyjnego; w latach 1912—1928 bada związki pektynowe buraka, poznaje i oznacza ilościowo grupy charakterystyczne tych związków, wyjaśnia główne cechy chemiczne i fizyko-chemiczne tych związków. Poza tem w licznych artykułach zwraca uwagę techników cukrowniczych na poważną rolę, jaką koloidy te odgrywają w procesach cukrowniczych.

Badania, które tu będą w krótkości opisane, wykonane były — wspólnie z p. H. Teraszkiewiczówną — w latach 1925—1926. Celem ich było: a) oznaczenie ilościowe koloidów, zawartych w soku buraczanym i w soku dyfuzyjnym, b) poznanie warunków dobrego strącenia (koagulacji) tych koloidów i c) opracowanie takiej metody oczyszczania soku surowego, przy której koloidy byłyby strącone i usunięte z soku przed właściwą defekacją i saturacją. Niestety, badania te były przerwane w 1927 r. z powodu wejścia na warsztat pracy C. L. C. innych bardziej „praktycznych" zagadnień technologicznych.

Ilościowe oznaczenie koloidów soku buraczanego i soku dyfuzyjnego. Ze znajomości fizyko-chemicznych własności głównych koloidów soku buraczanego (ciał białkowych, kwaśnej saponiny), a także ze wstępnych

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 545.

doświadczeń, wykonanych przed wielu laty, wiadome nam było, że koloidy te ulegają koagulacji **przy ogrzewaniu w słabo kwaśnem środowisku**.

Przy opracowaniu *metody* ilościowego oznaczenia koloidów trzeba było dokładnie poznać warunki, których zachowanie daje najlepsze wyniki strącania, t. j. daje całkowite strącenie koloidów w postaci cząstek jak najbardziej zwartych, nadających się do sączenia. Czynnikiem pierwszorzędnej wagi jest tu doprowadzenie cząstek koloidalnych do stanu izoelektrycznego, w którym nie posiadają one ładunków elektrycznych. Przy strącaniu w środowisku kwaśnem punktowi izoelektrycznemu odpowiada pewna wartość *pH*. Należało więc oznaczyć *pH*, dające najlepsze strącenie koloidów.

W tym celu wykonano następujące doświadczenie wstępne. Do 25 cm^3 soku wyciśniętego z buraka (Bx — 24,5; sp. czyst. — 91,0) dodawano różne ilości $\frac{n}{10}$ HCl i takie ilości wody, ażeby suma objętości równała się stale 70 cm^3; wszystkie próby ogrzewano we wrzącej łaźni wodnej przez 10 min., obserwując jak zachodzi koagulacja, poczem sączono przez jednakowe sączki i lejki, obserwując szybkość cedzenia i jakość przesączu.

Zbadano 4 roztwory:

1) 25 cm^3 soku + 2,5 cm^3 $\frac{n}{10}$ HCl + 42,5 cm^3 H_2O; strąt nie daje się odcedzić.

2) „ + 7,5 cm^3 $\frac{n}{10}$ HCl + 37,5 cm^3 H_2O; strąt cedzi się źle.

3) „ + 12,5 cm^3 $\frac{n}{10}$ HCl + 32,5 cm^3 H_2O; strąt cedzi się dobrze.

---

4) „ + 25 cm^3 $\frac{n}{10}$ HCl + 20 cm^3 H_2O; strąt cedzi się b. źle.

Z tych prób wynikło, że najlepszy wynik strącania osiągnięto w próbie 3 (12,5 cm^3 $\frac{n}{10}$ HCl); przy mniejszej lub większej ilości kwasu strącenie było niedostateczne, sączenie powolne i przesącz mętny.

Po wypróbowaniu w podobny sposób różnych ilości kwasu na sokach z różnych buraków oraz na soku dyfuzyjnym, zatrzymano się ostatecznie na następującej recepcie:

dla soku buraczanego: 25 cm^3 soku + 30 cm^3 H_2O + 12,5 cm^3 $\frac{n}{10}$ HCl,

dla soku dyfuzyjnego: 100 cm^3 soku + 120 cm^3 H_2O + 50 cm^3 $\frac{n}{10}$ HCl.

Dla kilku prób soku z różnych buraków otrzymano, przy dodaniu wskazanych ilości wody i kwasu, następujące *pH*:

	Sok wyciśnięty z buraków		Sok dyfuzyjny
	J.	D.	J.
Użyta woda. . . .	6,76	6,76	6,44
Sok bezpośrednio .	6,14	6,24	6,15
Sok rozcieńczony:			
do 12° Bx . .	6,24	6,31	6,20
do 7,5° Bx . .	6,26	6,33	6,22
Sok, zadany *HCl*, j. w.	**2,81**	**3,38**	**2,76**

Z doświadczeń tych wynikło, że koloidy soku buraczanego najlepiej się koagulują przy pH = ok. 3,0, np. w granicach 2,8 — 3,4.

Przygotowany zakwaszony sok wstawia się do wrzącej łaźni wodnej i ogrzewa w przeciągu 10 minut, poczem cedzi się przez wysuszony i zważony sączek, starannie przemywa gorącą wodą aż do zaniku kwaśnego odczynu (na papierek Congo'wy) i suszy do stałej wagi w 105° (w próżniowej suszarce). W otrzymanym osadzie można oznaczyć popiół.

Wyniki ilościowego oznaczania koloidów według tej metody, przedstawiają się jak to podaje tablica I.

TABLICA I.

Zawartość koloidów w sokach buraczanych i w sokach dyfuzyjnych.

A. Soki buraczane.

Znak	Data	Zawartość koloidów		Popiołu w 100 cz. osadu
		gr/100 *cm*³	% na 100 Bx	
A	17/XI.25	0,989	3,59	6,7 %
B	28/XII.25	0,911	3,44	5,7 %
C	21/I.26	0,868	3,52	—
D	15/XII.26	0,612	3,05	7,1 %
E	„	1,116	4,35	5,3 %
Przeciętnie:	—	**0,900**	**3,59**	**6,2 %**

B. Soki dyfuzyjne.

Znak	Data	Zawartość koloidów		% popiołu w 100 cz. osadu
		gr/100 cm³	% na 100 Bx	
A	17/XI.25	0,132	0,747	1,9%
B	6/XII.25	0,134	0,704	2,5%
C	16/XII.25	0,184	1,054	5,4%
Przeciętnie:	—	**0,150**	**0,835**	**3,2**%

Z danych tych widzimy, że zawartość koloidów, ulegających koagulacji przy ogrzewaniu soku w kwaśnem środowisku, wynosi:

w soku buraczanym — ok. 0,90%
,, dyfuzyjnym — ok. 0,15%,

t. j. zawartość koloidów w soku dyfuzyjnym wynosi ok. 17% zawartości ich w soku buraczanym. Przy porównaniu ilości koloidów w substancji suchej (na 100 Bx), co jest prawidłowsze, znajdziemy, że z ogólnej ilości koloidów, zawartych w soku buraczanym, ok. 20% przechodzi do soku dyfuzyjnego. Cyfra ta raz jeszcze potwierdza wysoką wartość dyfuzyjnego sposobu otrzymywania soku w porównaniu z prasowym.

Po przerachowaniu znalezionej ilości koloidów *na 100 części niecukrów* wogóle znajdziemy:

w soku buraczanym — ok. 40% koloidów,
w soku dyfuzyjnym — ok. 10% koloidów.

Zastrzegamy się, że jest tu mowa tylko o koloidach, ulegających strąceniu przy ogrzewaniu soku w kwaśnem środowisku. Związki pektynowe w tych warunkach koagulacji nie ulegają.

Chcąc się przekonać, jakim wahaniom ulega zawartość koloidów w sokach różnych cukrowni, zaprosiliśmy w 1926/27 r. do współpracy *pp. chemików, pracujących w cukrowniach*. Wielu z nich chętnie podjęło się tej pracy, za co na tem miejscu składamy im serdeczne podziękowanie. Oznaczenia wykonywano w poszczególnych cukrowniach — według ściśle opracowanej instrukcji — w okresach 7—10 dniowych. Tablica II podaje wyniki tych oznaczeń dla 13 cukrowni.

Dane tej tablicy (przeciętne) potwierdzają znalezione przez nas wnioski, z tą tylko różnicą, że zawartość koloidów w sokach 26/27 r. okazała się naogół wyższą, aniżeli w r. 1925. Zawartość koloidów w soku dyfuzyjnym jest funkcją: a) zawartości ich w buraku i b) sposobu roboty na dyfuzji. Z nadesłanych danych nie mogliśmy dla poszczególnych cukrowni i okresów znaleźć wyraźnej zależności między zawartością koloidów i innemi czynnikami. Z kilku najbardziej wiarogodnych sprawozdań wynikałoby, że w miarę postępu kampanji zawartość koloidów w soku buraczanym spada, t. j. że koloidy, ulegające koagulacji, przechodzą w koloidy, niepoddające się strąceniu (w kwaśnem środowisku).

TABLICA II.

Zawartość koloidów w sokach buraczanych i w sokach dyfuzyjnych

(Kampanja 1926/27 r.)

Symbol cukrowni	Sok buraczany			Sok dyfuzyjny		
	Brix	Zawartość koloidów		Brix	Zawartość koloidów	
		gr/100 cm^3	% na 100 Bx		*gr*/100 cm^3	% na 100 Bx
I	21,2	0,929	4,01	13,7	0,191	1,34
II	22,0	0,865	3,65	16,7	0,162	0,91
III	21,1	1,120	4,85	15,4	0,140	0,81
IV	22,8	0,838	3,38	17,4	0,197	1,06
V	21,4	1,133	4,85	17,4	0,160	0,87
VI	23,0	0,864	3,41	17,4	0,223	1,21
VII	23,6	1,190	4,57	17,6	0,149	0,80
VIII	21,4	1,170	5,00	16,2	0,180	1,06
IX	20,2	0,954	4,34	16,4	0,186	1,08
X	19,6	0,826	3,90	16,5	0,121	0,70
XI	20,7	1,020	4,57	16,7	0,190	1,08
XII	22,0	0,921	3,84	17,1	0,240	1,33
XIII	20,4	1,165	5,25	16,4	0,192	1,10
Przeciętnie	**21,49**	**0,999**	**4,280**	**16,48**	**0,179**	**1,027**

Już wyżej wspomnieliśmy, że część koloidów soku, a w ich liczbie tak ważne dla techniki cukrowniczej, jak związki pektynowe, nie ulegają koagulacji przy ogrzewaniu w kwaśnem środowisku. Spróbowaliśmy tę część koloidów strącić z przesączów od koagulacji przez dodanie alkoholu, w którym np. związki pektynowe są nierozpuszczalne. W tym celu przesącz od koagulacji koloidów dokładnie zobojętniano roztworem

sody, zagęszczano do pierwotnej objętości soku i strącano taką ilością mocnego alkoholu, ażeby doprowadzić stężenie jego do ok. 75%; otrzymany strąt odcedzano i t. d. W ten sposób znaleziono ilość strątu:

w soku buraczanym: ok. 0,18 gr/cm^3 czyli 0,81% na 100 Bx
w soku dyfuzyjnym: ok. 0,20 gr/cm^3 czyli 1,14% na 100 Bx.

Ażeby się przekonać, czy strąty te zawierają substancje koloidalne, a w szczególe związki pektynowe, wykonano nad niemi specjalne badanie. Strąty te zawierają znaczną ilość popiołu: 30 — 45%. Strąt z soku buraczanego, jak się okazało, nie zawiera właściwych związków pektynowych (nie daje reakcji Tollens'a na kwas galakturonowy), jest głównie solą magnezową kwasu fosforowego (ewentualnie organiczno-fosforowego) i kwasów organicznych o niskim ciężarze cząsteczkowym. Z koloidów zawiera tylko nieznaczną (4%) ilość arabanu.

Natomiast w analogicznym strącie z soku dyfuzyjnego udało się udowodnić obecność dość znacznej ilości związków pektynowych. Strąt ten dawał silną reakcję z naftorezorcyną, zawierał sporo CH_3OH (grup— OCH_3), przy utlenianiu kwasem azotowym dawał kwas śluzowy, zawierał dużo substancyj dających furfurol. Wobec tego pewną część strątu alkoholowego (ok. 30%) dla soku dyfuzyjnego trzeba zaliczyć do koloidów. Ogólna zawartość koloidów w soku dyfuzyjnym wzrasta wtedy o ok. 40% i wynosi

ok. 15% ogólnej ilości niecukrów.

Ażeby się przekonać jeszcze w inny bezpośredni sposób, czy w soku buraczanym respective dyfuzyjnym zawarte są lub nie związki pektynowe, oznaczyliśmy parokrotnie w tych sokach zawartość alkoholu metylowego po uprzedniem działaniu ługu. Związki pektynowe zawierają, jak wiadomo, ok. 5% (licząc na surową substancję pektynową) CH_3OH w postaci estru kwasowego.

W soku buraczanym wykryliśmy zaledwie nieuchwytne ślady CH_3OH, mniejsze od 0,001%. W soku natomiast dyfuzyjnym wykryliśmy z całą pewnością ilość alkoholu ok. 0,005%. W ten sposób udało się nam stwierdzić, że sok w świeżym normalnym buraku nie zawiera prawie zupełnie związków pektynowych, ale w baterji dyfuzyjnej pewna ich ilość przechodzi z miąższu do soku. Dobrą robotę baterji dyfuzyjnej winno cechować przechodzenie do soku co najmniejszej ilości związków pektynowych.

Otrzymanie dużej ilości koloidów. Dzięki uprzejmości p. administratora St. G r z y b o w s k i e g o mogliśmy w czasie kampanji 1926/27 r. w cukrowni „Dobrzelin" otrzymać koloidy, strącając je w warunkach półfabrycznych z dużej ilości soków według metody, stosowanej do oznaczeń ilościowych.

Otrzymano z 50 *l.* soku buraczanego 380 *gr* koloidów czyli 1,25 $gr/100 cm^3$.

Ze 150 *l.* soku dyfuzyjnego otrzymano 251 *gr* osadu czyli 0,167 $gr/100 cm^3$. Osady te posłużą do dokładniejszego poznania składu koloidów.

Skład chemiczny koloidów soku buraczanego i soku dyfuzyjnego. Ogólny skład tych koloidów został przez nas poznany już dawniej. Głównemi składnikami osadów, strąconych przez ogrzewanie soków w kwaśnem środowisku, są: ciała białkowe i kwaśna saponina buraczana, zawarta w soku w postaci soli magnezowej. Ponieważ dawniejsze nasze badania dotyczyły głównie soku dyfuzyjnego, powtórzyliśmy je obecnie dla soku wyciśniętego z buraka.

Skład chemiczny koloidów strąconych z soku buraczanego (dla jednego z badanych soków) okazał się następujący:

ciał białkowych	—	ok. 51%
surowej saponiny buraczanej	—	ok. 29%
innych składników organiczn.	—	ok. 13%
popiołu (głównie *Mg* i *Ca*)	—	ok. 7%

Surowa saponina buraczana zawiera pewną ilość lipoidów, rozpuszczalnych w eterze i benzolu, prawdopodobnie: tłuszczów, lecytyny, fitosteryny etc. Oczyszczona eterem i benzolem saponina wykazała wszystkie cechy chemicznie czystej saponiny: p. t. 216° — 218°; rozpuszcza się w rozcieńczonym $NaOH$, dając pieniący się koloidalny roztwór, z roztworu tego strąca się kwasem w postaci galaretki; daje reakcje na kwas glukuronowy i kwas buraczano-żywicowy i t. d.

Przyjmując w soku buraczanym 1% koloidów, znajdziemy, że w soku buraczanym zawarte jest: ok. 0,50% ciał białkowych i ok. *0,3% kwaśnej saponiny buraczanej*. Jest więc saponina jednym z głównych ilościowo składników soku buraczanego.

Dla kilku soków oznaczono: ilość ciał białkowych bezpośrednio w soku i ilość ich w otrzymanym strącie koloidów. Okazało się, że ilości te są równe sobie, t. j. że wszystkie ciała białkowe, znajdujące się w soku buraczanym, ulegają strąceniu przez ogrzewanie w kwaśnem środowisku.

Dalsze badania nad koagulacją koloidów soku buraczanego, wykonane w r. 1926/27. W badaniach tych powtórzono przedewszystkiem w ściślejszem ujęciu doświadczenia poprzednie nad strącaniem przez ogrzewanie soku, zakwaszonego kwasem solnym. Wyniki tych doświadczeń były już przez nas ogłoszone drukiem [1]). Obok poszukiwania pH, dającego najlepsze strącanie koloidów, w pracy tej zajęliśmy się zmianą napięcia powierzchniowego i lepkości przy zakwaszaniu soków. Znaleźliśmy znów, że najdogodniejszem do strącania koloidów jest pH ok. 3,0. Lepkość aż do pH ok. 4,0 wzrasta, poczem przy niższem pH znów spada. Napięcie powierzchniowe przy zakwaszaniu soku spada.

Koagulacja kwasem octowym. Próby, w których do 5 cm^3 soku buraczanego dodawano różne ilości $\frac{n}{100}$, $\frac{n}{10}$ lub $\frac{n}{1}$ kwasu octowego — od 2,0 cm^3 $\frac{n}{100}$ aż do 2,0 cm^3 $\frac{n}{1}$ CH_3COOH — i tyle wody, ażeby suma objętości wyniosła 15 cm^3, wykazały, że należyte strącenie rozpoczyna się dopiero przy dawce 2,0 cm^3 $\frac{n}{1}$ CH_3COOH, której odpowiadało $pH = 3{,}50$, ale i w tym przypadku strącenie było nieco gorsze, aniżeli przy dodaniu 2,5 cm^3 $\frac{n}{10}$ HCl, któremu odpowiada $pH = 2{,}9$. Nie rodzaj więc i ilość kwasu, lecz jedynie pH jest tu czynnikiem rozstrzygającym.

Koagulacja siarczanem glinowym. Próby wykonano podobnie jak poprzednio, dodając od 2,0 cm^3 $\frac{n}{100}$ $Al_2(SO_4)_3$ aż do 5,0

[1]) „Napięcia powierzchniowe soków i produktów w cukrowniach i rafinerjach", Gaz. Cukr., t. **62**, 1928 r., str. 777 i dal., w rozdziale „Sok wyciśnięty z buraka".

cm^3 $\frac{n}{10}$ $Al_2(SO_4)_3$. Dobrą koagulację osiągnięto dopiero przy dawce 3,3 cm^3 $\frac{n}{10}$ siarczanu glinowego, która dała *pH* roztworu 3,5. I tu więc decyduje nie tyle katjon ($Al^{\cdot\cdot\cdot}$), ile *pH* roztworu.

Dla celów praktycznych oczyszczania soków strącanie koloidów przy *pH*=ok. 3,0 jest niemożliwe do przyjęcia, gdyż w tak względnie silnie kwaśnym roztworze sacharoza szybko ulega inwersji.

W poszukiwaniu odczynnika, któryby strącał koloidy w środowisku prawie obojętnem, wypróbowaliśmy:

a) formalinę, — strąca źle, osad nie daje się cedzić,
b) alkohol, — strąca źle, osad nie daje się cedzić,
c) taninę, — strąca nieźle, cedzi się b. trudno,
d) $Al(OH)_3$, w postaci pasty, strąca dobrze, cedzi się dobrze.

Zachęceni dobrym wynikiem, osiągniętym z wodorotlenkiem glinowym, wypróbowaliśmy koagulujące działanie wodorotlenku żelazowego, $Fe(OH)_3$, używając go w postaci koloidalnego roztworu (sprzedawany w aptekach „Liquor ferri oxydati dialisati"). Wychodziliśmy przytem z teoretycznego założenia, według którego jeden koloid może być strącony przez drugi, jeżeli posiadają one odwrotne ładunki: koloidy soku posiadają ładunki ujemne, koloidalny $Fe(OH)_3$ — dodatnie. Prowadząc doświadczenia w ten sam sposób, jak to opisano przy kwasie octowym, dodawaliśmy do 5 cm^3 soku ilości $\frac{n}{1}$ $Fe(OH)_3$ od 0,4 cm^3 do 1,6 cm^3. Już przy dawce 1,0 cm^3 osiągnęliśmy dobrą koagulację i cedzenie, *pH* wynosiło przytem **5,5**. W ten sposób wykryliśmy sposób koagulowania koloidów soku w środowisku prawie obojętnem.

Sposób ten może być punktem wyjściowym do opracowania nowej metody oczyszczania soku surowego.

Wreszcie, wychodząc ze znanego założenia, że koloidy soku, jako naładowane ujemnie, mogą być też strącone w alkalicznym roztworze, o ile przy tem dają sole nierozpuszczalne (wapniowe, magnezowe), oznaczaliśmy systematycznie ilość *CaO*, dodanego do soku, przy użyciu której koloidy strącają się dobrze. Znaleźliśmy, że należyte strącenie soku wyciśniętego z buraka o $Bx=24^0$ (trójkrotnie rozcieńczonego wodą) daje się osiągnąć przy użyciu 0,3—0,4% *CaO* na wagę rozcieńczonego soku o 8^0 *Bx* czyli ok. 0,9—1,2% na pierwotny nierozcieńczony sok. Osiągnięte przy tem *pH* nie było oznaczone.

STRESZCZENIE.

Opisane są badania nad *ilościowem oznaczeniem koloidów soku buraczanego i soku dyfuzyjnego*, wykonane w latach 1925 i 1926. Główna część tych koloidów (ciała białkowe, kwaśna saponina) ulegają koagulacji przy ogrzewaniu w kwaśnym roztworze. Wykonano doświadczenia w celu oznaczenia optymalnego *pH*, przy którem najlepiej strącają się koloidy; znaleziono, że optymalne *pH* wynosi ok. 3,0 i że recepta ilościowego

oznaczenia koloidów wymaga: 100 cm^3 soku + 120 cm^3 wody + 50 cm^3 $\frac{n}{10}$ *HCl*. Ilościowe oznaczenia wykonane w C. L. C. dały: w soku wyciśniętym z buraka 3,6% koloidów na 100 *Bx*, a w soku dyfuzyjnym — 0,84%, licząc zaś na 100 niecukrów: 40% w soku buraczanym i 10% w soku dyfuzyjnym. Tablica II podaje ilości koloidów, zawartych w sokach różnych cukrowni (26/27 r.); przeciętnie znaleziono: 4,3% na 100 *Bx* w soku buraczanym i 1,0% w dyfuzyjnym. Część koloidów, a w ich liczbie związki pektynowe, nie ulegają koagulacji przy ogrzewaniu w kwaśnem środowisku. Te koloidy strącaliśmy spirytusem z przesączu po zobojętnieniu i zagęszczeniu. W strącie spirytusowym soku dyfuzyjnego oraz w samym soku dyfuzyjnym wykryto związki pektynowe, w soku zaś wyciśniętym ze zdrowego świeżego buraku — nie wykryto ich.

Skład chemiczny koloidów soku buraczanego okazał się następujący: ciał białkowych — ok. 51%, surowej saponiny buraczanej — ok. 29%, innych składników organicznych — ok. 13%, popiołu (*Ca* i *Mg*) ok. 7%. Oczyszczona saponina wykazała cechy czystej saponiny, otrzymanej przez nas dawniej z osadów z zagrzewaczy soku surowego. W soku buraczanym zawarte jest ok. 0,3% kwaśnej saponiny buraczanej.

Dalsze badania nad koagulacją koloidów soku buraczanego (26/27 r.) dotyczyły działania: kwasu octowego, siarczanu glinowego i wodorotlenku żelazowego. Kwas octowy strącał dobrze dopiero przy *pH* ok. 3,0. Wodorotlenek żelazowy (w postaci „Liquor ferri oxydati dialisati") strącał dobrze nawet przy *pH* = 5,5. Dobrze również strącał $Al(OH)_3$ w postaci pasty.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

Recherches sur les colloïdes du jus de betteraves et du jus de diffusion et sur la coagulation de ces colloïdes.

Résumé.

On décrit les essais de la détermination quantitative des colloïdes du jus de betteraves et du jus de diffusion, effectués en 1925 et en 1926. La plus grande partie de ces colloïdes (les substances albuminoïdes, la saponine acide) subissent la coagulation si on les réchauffe en solution acide. On exécuta des essais dans le but de déterminer le pH optimal correspondant à la meilleure coagulation des colloïdes; on trouva que le pH optimal est environ 3.0 et que la détermination quantitative des colloïdes exige: 100 cm³ de jus + 120 cm³ d'eau + 50 cm³ de HCl 0.1 normal. Le dosage des colloïdes effectué au Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise donna les résultats suivants: teneur du jus extrait de betteraves en colloïdes — 3,6 pour cent Brix ou 40 pour cent non-sucre, teneur du jus de diffusion en colloïdes—0,84 pour cent Brix ou 10 pour cent non-sucre. La Table II donne la teneur en colloïdes des jus de différentes sucreries (année 1926/27); on trouva en moyenne: pour les jus de betteraves — 4,3% Brix et pour les jus de diffusion—1,0% Brix. Une partie des colloïdes, les pectines y comprises, ne subissent pas de coagulation si on les réchauffe en solution acide; on coagulait ces colloïdes en introduisant de l'alcool dans la solution filtrée, neutralisée et épaissie.

Dans le dépôt alcoolique et dans le jus de diffusion on découvrit des substances pectiques, dans le jus extrait de betteraves fraiches et saines—on ne les trouva pas.

La composition chimique des colloïdes du jus de betteraves était la suivante: substances albuminoïdes — 51%, saponine crue de betteraves — 29%, d'autres composants organiques — 13%, cendres (Ca et Mg) — 7%. La saponine épurée montra tous les traits caractéristiques de la saponine pure obtenue par l'auteur autrefois à partir des dépôts, formés dans les réchauffeurs à jus brut. Le jus de betteraves contient à peu près 0,3% de saponine acide de betteraves.

La continuation des études sur la coagulation des colloïdes du jus de betteraves (année 1926/27) concernait l'effet de l'acide acétique, du sulfate d'aluminium et de l'hydroxyde ferrique. La coagulation par l'acide acétique ne se faisait bien qu'à un pH d'environ 3,0. L'hydroxyde ferrique (en forme de „Liquor ferri oxydati dialisati") produisait une bonne coagulation même à un pH de 5,5. La coagulation se produisait aussi bien par le $Al(OH)_3$ *en forme de pâte.*

XLI

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Alkaliczność i pH przy saturowaniu soków.*)

Jako miarę alkaliczności soków i produktów cukrownictwo stowało aż do lat ostatnich wyłącznie oznaczanie „alkaliczności fenoloftaleinowej" przez mianowanie odpowiedniej objętości soku (lub roztworu produktu) mianowanym kwasem, np. $\frac{n}{10}$ *HCl*, wobec fenoloftaleiny, jako wskaźnika. Z danych mianowania obliczano alkaliczność, wyrażoną w *gr. CaO* na 100 cm^3 soku (lub 100 *gr* produktu). W razie jeżeli sok (lub roztwór produktu) był kwaśny na fenoloftaleinę, mianowano roztworem *NaOH* aż do różowego zabarwienia i wyrażano kwasowość również w *gr CaO* na 100 cm^3, zaopatrując rezultat znakiem „minus". Fenoloftaleina została wprowadzona jako wskaźnik dlatego, że ulega ona odbarwieniu pod wpływem minimalnego stężenia wolnych kwasów nietylko silnych, ale także i słabych (kwasów organicznych, a nawet dwutlenku węgla).

W ostatnich latach z pracowni naukowych zaczął przenikać do cukrowni sposób wyrażania alkaliczności czy kwasowości przez oznaczenie „*pH*", t. j. odpowiednio wyrażonego stężenia jonów wodorowych. Zalety tego nowego sposobu były już wielokrotnie opisane w „Gazecie Cukrowniczej" [1]).

Powszechnemu wprowadzeniu oznaczania *pH*, obok pewnych trudności eksperymentalnych, stoi jeszcze na drodze brak ustalonych norm dla wielkości *pH* różnych soków i produktów, które to *pH* odpowiadałyby przyjętym sposobom roboty i zastępowały przyjęte dziś normy alkaliczności. Lukę tę staraliśmy się wypełnić, oznaczając *pH* i alkaliczność kilkuset soków I i II saturacji, pochodzących z różnych cukrowni, z kampanji 1929/30 i 30/31 r.

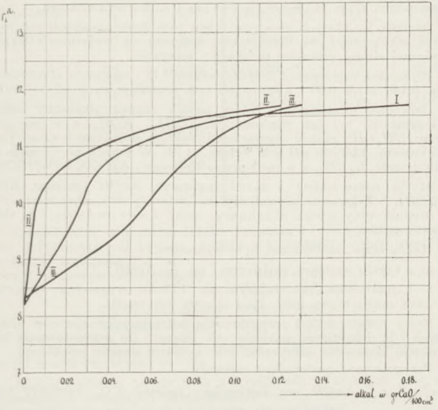
Znaleźliśmy wtedy:

	pH	Alkaliczność
Soki I saturacji:	10,8—11,3;	0,05—0,10;
Soki rzadkie:	9,1— 9,6;	0,01—0,02.

* Gaz. Cukr., **69**, 1931 r., str. 391.

[1]) Ostatnio w artykule p. M. Werkenthin: „Co to jest *pH*", Gaz. Cukr., **67**, 1930 r., str. 345 oraz Prace niniejsze XLII.

Chcąc się dalej przekonać, jaka jest zależność *pH* od alkaliczności przy saturowaniu soku I saturacji, czyli na saturacji II, wykonaliśmy wspólnie z p. M. Werkenthinówną (w czasie kampanji 1929/30 r.) w kilku cukrowniach doświadczenia, polegające na tem, że w czasie prowadzenia II saturacji, w kotle fabrycznym lub w laboratorjum, pobierano co pewien czas próbki, w których oznaczano *pH* i alkaliczność. Dane te przenoszono na wykresy, w których na osi rzędnych odkładano alkaliczności, a na osi odciętych—*pH* (Rys. 73).



Rys. 73. Zależność *pH* i alkaliczności:
Krzywa I-I — dla soków fabrycznych
Krzywa II-II — dla saturacji roztworu $Ca(OH)_2$ kwasem węglowym
Krzywa III-III — dla saturacji roztworu *NaOH* kwasem węglowym.

Otrzymano w ten sposób szereg charakterystycznych krzywych, zbliżonych do siebie, ale nie identycznych. Krzywe te miały następujący charakter. Początkowy spadek alkaliczności dość znaczny, np. od 0,180 do 0,100, powoduje względnie nieznaczny spadek *pH*, np. od 11,70 do 11,35. Dalej spadek *pH* zaczyna być szybszy, np. alkalicznościom od 0,100 do 0,040 odpowiada *pH* od 11,35 do 10,80. Przy jeszcze dalszym spadku alkaliczności poniżej 0,040 aż do 0,00 spadek *pH* jest gwałtowny: od 10,80 do 8,30.

Wywnioskowaliśmy z tych doświadczeń, że oznaczanie *pH* przy wykonaniu I saturacji, — szczególniej kolorymetryczne, które nie jest

zbyt dokładne, — nie posiada większej wartości: oznaczenie zwyklej alkaliczności jest tu dokładniejsze i pewniejsze. Natomiast na saturacji II, i wogóle tam, gdzie alkaliczność wynosi poniżej 0,04, oznaczanie *pH* może dawać pewniejsze wskazówki, aniżeli alkaliczność.

Rozpatrywanie wyżej wspomnianych wykresów, wykazujących zależność: alkaliczność⟵⟶*pH*, nasunęło cały szereg myśli i zagadnień, których rozwiązanie wymagało ścisłych badań naukowych.

Badania te przeprowadziliśmy w r. 1929/30 w pracowni Politechniki wspólnie z pp. R. Krzętowskim i A. Chojnackim.

Badania te, których głównym celem było *ścisłe oznaczenie zależności pH od alkaliczności*, są jednocześnie wstępem do wyjaśnienia fizykochemicznej strony procesów defekacji i saturacji.

Wykonana część pracy dotyczy *saturacji II* i obejmuje alkaliczności od ok. 0,140 aż do 0,00 i kwasowości (sok przesaturowany) aż do —0,050.

Głównemi substancjami, które nadają odczyn alkaliczny sokowi po I saturacji, są, jak wiadomo: $Ca(OH)_2$, KOH, a w mniejszej mierze: NH_4OH, zasady organiczne i niektóre sole silnych zasad i słabych kwasów, których *pH* jest wyższe od 7,0. W sokach po II saturacji mamy jeszcze: K_2CO_3, a w razie przesaturowania: $KHCO_3$ i $Ca(HCO_3)_2$.

Studja nasze objęły z zasad roztwory: $NaOH$ (zamiast KOH) i $Ca(OH)_2$. Z kwasów używaliśmy do „saturacji": b. silny kwas solny, średnio silny kwas siarkawy, słaby kwas octowy i b. słaby kwas węglowy.

Każda serja doświadczeń była wykonana:

a) z czysto wodnym roztworem, np. $\frac{n}{20}$ $NaOH$;

b) z roztworem, zawierającym ok. 15%-ów wagowych sacharozy, t. j. taką mniej więcej ilość, jaką zawiera sok rzadki.

Pracę rozpoczęto od przygotowania potrzebnych roztworów mianowanych i b. dokładnego ustalenia ich miana. Do przygotowania tych roztworów stosowano odczynniki o b. wysokim stopniu czystości.

Przygotowano następujące roztwory:

$\frac{n}{1}$, $\frac{n}{10}$ i $\frac{n}{20}$ $NaOH$, nie zawierający zupełnie CO_2; roztwory takie otrzymuje się z metalicznego sodu;

nasycony (w pokojowej temperaturze) roztwór $Ca(OH)_2$; roztwór taki posiada miano trochę niższe niż $\frac{n}{20}$;

$\frac{n}{1}$ i $\frac{n}{20}$ Na_2CO_3, $NaHCO_3$, octan sodu i octan wapnia, siarczyn sodowy (Na_2SO_3).

$\frac{n}{1}$ HCl i kwas octowy.

Jako „czystej" sacharozy używano rafinady kostkowej lub kryształu rafinowanego; przyrządzano podstawowy roztwór o 30%-ach (wagowych).

Wszystkie oznaczenia *pH* robiono metodą elektrometryczną w bardzo ścisłem wykonaniu, stosując elektrodę wodorową Hildebrandt'a i potencjometr firmy Cambridge.

Tablica I podaje *pH* używanych mianowanych odczynników.

TABLICA I.

pH mianowanych rozlworów.

Odczynnik	Miano	*pH*	Odczynnik	Miano	*pH*
HCl	$\frac{n}{1}$	0,35	$Ca(OH)_2$	0,045 *n*	12,67
CH_3COOH	$\frac{n}{1}$	2,75	CH_3COONa	$\frac{n}{1}$	8,39
$NaOH$	$\frac{n}{1}$	14,24	$(CH_3COO)_2Ca$	$\frac{n}{1}$	8,25
,,	$\frac{n}{20}$	12,90	Na_2SO_3 [1]	$\frac{n}{1}$	10,86 (?)
Na_2CO_3	$\frac{n}{1}$	11,84	NH_4OH	$\frac{n}{1}$	11,89
,,	$\frac{n}{20}$	11,35			
$NaHCO_3$	$\frac{n}{1}$	8,84			
,,	$\frac{n}{20}$	9,11			

Rozpatrzenie danych tej tablicy prowadzi do wielu ciekawych wniosków, dotyczących *pH* kwasów, zasad i soli; wnioski te, jako dostatecznie znane, pomijamy.

pH roztworów sacharozy przy użyciu wody o $pH = 6{,}5—6{,}7$ wynosiło:

	30%	15%	7,5%
dla kostki rafinadowej:	6,37	6,37	6,37
,, kryształu rafinow.:	6,09	6,09	6,09.

Tu trzeba dodać, że dla roztworów, zawierających sacharozę, potencjał ustalał się bardzo powoli.

Wpływ sacharozy na obniżenie pH roztworów alkalicznych. Już w doświadczeniach wstępnych przekonaliśmy się, że obecność w roztworze alkalicznym sacharozy znacznie obniża *pH* roztworów.

Obniżenie to ilustrują tablica II oraz rysunek 74, w których podane są, na zasadzie naszych doświadczeń, *pH* roztworów $NaOH$ różnej mocy: czysto wodnych i zawierających 15% sacharozy, oraz tablica III, która podaje te same dane dla roztworów $Ca(OH)_2$.

Z danych tablic II (Rys. 74) i III widzimy, że przy tej samej zawartości sacharozy, wynoszącej ok. 15% wagowych, obniżenie stężenia roztworu $NaOH$ [a zapewne tak samo i roztworu $Ca(OH)_2$], w granicach od $\frac{n}{2}$ do $\frac{n}{20}$, powoduje stopniowy wzrost ΔpH (różnicy *pH* czysto wodnych roztworów i roztworów sacharozy) od 0,65 do 1,15. Przy dalszym spadku alkaliczności, od $\frac{n}{20}$ roztworu aż do ok. $\frac{n}{1000}$, czyli od alkaliczności

[1] Sprzedażny Na_2SO_3 zawierał nieznaczny nadmiar wolnego $NaOH$.

TABLICA II

Wpływ sacharozy na pH roztworów alkalicznych
Roztwory NaOH.

Miano roztworu	Alkaliczność $gr\ CaO/100\ cm^3$	*pH* czysto wodnego roztworu	*pH* 15%-go roztworu sacharozy	Obniżenie $\Delta\, pH$
$\frac{n}{2}$	1,400	13,81	13,17	0,64
$\frac{n}{5}$	0,560	13,51	12,58	0,93
$\frac{n}{10}$	0,280	13,16	12,13	1,03
$\frac{n}{20}$	0,140	12,90	11,78	1,12
$\frac{n}{40}$	0,070	12,65	11,50	1,15
$\frac{n}{80}$	0,035	12,40	11,20	1,20
$\frac{n}{200}$	0,014	11,80	10,60	1,20
$\frac{n}{500}$	0,0056	11,02	9,80	1,22
$\frac{n}{1000}$	0,0028	10,05	8,80	1,15

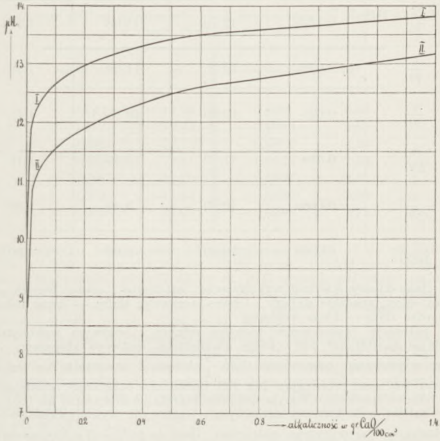
0,140 aż do 0,003, różnica ΔpH pozostaje prawie bez zmiany i wynosi, zarówno dla roztworów $Na\,OH$ jak dla $Ca(OH)_2$, ok. 1,15—1,20. Ten znaczny spadek *pH*, wywołany obecnością sacharozy, tłumaczy nam, dlaczego soki I saturacji, posiadające alkaliczność ok. 0,07—0,08, której dla czysto wodnych roztworów odpowiadałoby *pH* ok. 12,5 — 12,7, wykazują—według naszych badań — $pH = 11{,}2 — 11{,}3$.

Przy jeszcze dalszym spadku alkaliczności, poniżej 0,003 aż do 0,000, ΔpH szybko spada do 0,0 i w sferze roztworów kwaśnych na fenoloftaleinę niema różnicy między *pH* czysto wodnych roztworów i roztworów sacharozy.

Obniżenie *pH* roztworów alkalicznych, wywołane obecnością sacharozy, należy zapewne przypisać powstawaniu związków sacharozy z silnemi zasadami, t. j. tak zwanych cukrzanów.

O tem, jak się zmienia ΔpH przy saturowaniu zapomocą CO_2 roztworów $NaOH$ i $Ca(OH)_2$, będzie mowa w dalszym ciągu przy rozpatrzeniu zależności *pH* od alkaliczności.

Zależność pH od alkaliczności (fenoloftaleinowej) czyli zmianę *pH* występującą wraz ze stopniowem obniżeniem alkaliczności, przy mianowaniu (saturowaniu) roztworów $NaOH$ lub $Ca(OH)_2$ różnemi kwasami, oznaczano w sposób następujący.



Rys. 74. Wpływ sacharozy na *pH* roztworów *NaOH:*
Krzywa I-I — *pH* w czystej wodzie
Krzywa II-II — *pH* w 15% roztworze sacharozy.

Miano pierwotnego roztworu $NaOH$ wynosiło $\frac{n}{20}$, któremu odpowiada alkaliczność 0,140; pierwotny roztwór $Ca(OH)_2$ (którym był nasycony w pokojowej temperaturze roztwór wapna w wodzie) miał alkaliczność ok. 0,125. Każde mianowanie (każda saturacja) wykonane było: na czysto wodnym roztworze oraz na 15%-ym roztworze sacharozy. Badano zależność *pH* od alkaliczności: przy wykonaniu końca saturacji I (od alkaliczności 0,14 do 0,07) oraz na saturacji II ewentualnie III soku rzadkiego; po osiągnięciu 0,0 alkaliczności „saturowano" dalej aż do kwasowości ok. — 0,050, czyli „przesaturowywano sok".

TABLICA III

Wpływ sacharozy na pH roztworów alkalicznych
Rozlwory $Ca(OH)_2$.

Miano roztworu	Alkaliczność	*pH* czysto wodnego roztworu	*pH* 15%-go roztworu sacharozy	Obniżenie ΔpH
$\frac{n}{20}$	0,1225	12,70	11,53	1,17
$\frac{n}{40}$	0,070	12,46	11,30	1,16
$\frac{n}{80}$	0,035	12,10	10,95	1,15
$\frac{n}{200}$	0,014	11,59	10,40	1,19
$\frac{n}{500}$	0,0056	10,53	9,40	1,13
$\frac{n}{1000}$	0,0028	10,00	8,80	1,20

Jako kwasy, któremi wykonywano „saturację", użyto: bardzo silny kwas solny, znacznie słabszy — kwas siarkawy, słaby — kwas octowy i bardzo słaby — kwas węglowy.

Saturację (mianowanie) kwasem solnym i octowym wykonywano dodając do 100 cm^3 pierwotnego alkalicznego roztworu stopniowo, jak przy mianowaniu, odmierzoną ilość $\frac{n}{1}$ kwasu i oznaczając za każdym razem *pH* oraz obliczając lub też oddzielnie oznaczając alkaliczność. Do odmierzania kwasu służyła specjalna biureta, skalibrowana na 0,01 cm^3.

Saturowanie kwasem siarkawym i węglowym wykonywano dwiema metodami: albo dolewano potrzebną ilość (a cm^3) $\frac{n}{1}$ Na_2SO_3 ewentualnie Na_2CO_3 i zaraz po wymieszaniu—tyleż (a cm^3) $\frac{n}{1}$ HCl, albo — saturowano większą ilość roztworu (np. $3\,l$ $\frac{n}{20}$ $NaOH$) gazowym SO_2 lub CO_2, pobierając co pewien czas próbki do oznaczania *pH* i alkaliczności.

Wszystkie „saturacje" wykonano w 20°; saturację $Ca(OH)_2$ kwasem węglowym wykonano prócz tego w 80°.

Wszystkie oznaczenia *pH*, jak już wspomnieliśmy, wykonano ścisłą metodą potencjometryczną.

Wyniki doświadczeń ujęto w tablice oraz w wykresy z krzywemi, wykazującemi zależność *pH* od alkaliczności.

Otrzymane wyniki streszczamy jak następuje:

A. Saturacja roztworu $NaOH$ i $Ca(OH)_2$ kwasami mocnemi (HCl) lub nie nazbyt słabemi (H_2SO_3, CH_3COOH).

1) W czysto wodnych roztworach. Krzywe dla wszystkich trzech wskazanych kwasów mają w części alkalicznej przebieg prawie identyczny, charakterystyczny dla mianowania silnych zasad silnemi kwasami. Tablica IV (krzywa I-I na rys. 75) podaje zależność *pH* od alkaliczności przy mianowaniu $\frac{n}{20} NaOH \rightarrow \frac{n}{1} HCl$.

TABLICA IV.

Zależność pH od alkaliczności przy mianowaniu $\frac{n}{20} NaOH \rightarrow \frac{n}{1} HCl$ *(w czysto wodnych roztworach).*

Alkaliczność	*pH*	Alkaliczność	*pH*
0,140	12,96	0,000	8,38
0,112	12,83	— 0,0014	3,87
0,084	12,73	— 0,0056	2,94
0,056	12,61	— 0,0126	2,54
0,028	12,20	— 0,0196	2,41
0,014	11,84	— 0,0252	2,30
0,0056	11,01	— 0,0308	2,22

Przy spadku alkaliczności od początkowej 0,140 aż do ok. 0,070 spadek *pH* jest nieznaczny (od ok. 12,90 do ok. 12,65); przy dalszym spadku alkaliczności od 0,07 aż do ok. 0,03 spadek *pH* staje się silniejszy, ale jeszcze powolny (od ok. 12,65 do ok. 12,20). Przy dalszym spadku alkaliczności od ok. 0,03 do 0,00 — spadek *pH* staje się coraz to gwałtowniejszy (od ok. 12,20 do ok. 8,50).

Przy przejściu do kwaśnego środowiska („przesaturowanie soku") krzywe zależności *pH* od alkaliczności przy użyciu kwasów: HCl, H_2SO_3 i CH_3COOH, które w środowisku alkalicznem miały przebieg prawie identyczny, rozchodzą się i mają dalszy bieg różny, zależny od względnej mocy kwasów. Tak np. dla kwasowości 0,020 mamy: przy użyciu silnego kwasu HCl — $pH = 2,4$, a przy użyciu słabego kwasu octowego $pH = 5,6$.

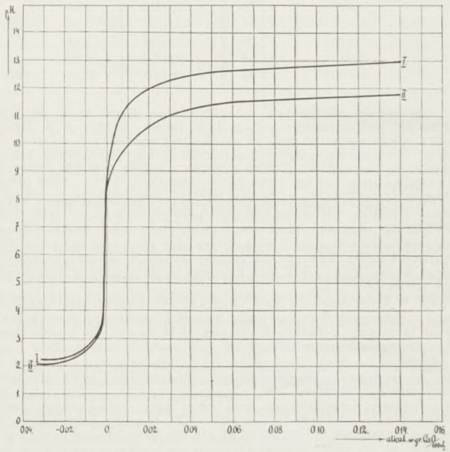
2) W roztworach 15% sacharozy. Krzywe dla wszystkich trzech wskazanych kwasów mają w części alkalicznej znów przebieg prawie identyczny. Tablica V (krzywa II-II na rys. 75) podaje wyniki dla mianowania kwasem solnym.

Ogólny charakter krzywych w 15% roztworze sacharozy jest ten sam, co w czysto wodnym roztworze, jednakże w części alkalicznej mamy znaczne obniżenie *pH*, wynoszące ok. 1,15 — 1,20, jak o tem już mówiliśmy wyżej. Mamy więc znów przy początkowym spadku alkaliczności — od 0,140 aż do ok. 0,030 powolny i względnie nieznaczny spadek *pH* (od 11,76 do ok. 11,10), przy dalszym spadku alkaliczności, aż do 0,00, spadek *pH* staje się coraz to gwałtowniejszy, dochodząc w punkcie obojętnym na fenoloftaleinę do ok. 8,3 — 8,5. W części kwaśnej bieg krzywych jest różny dla różnych kwasów, ale prawie taki sam jak w czysto wodnych roztworach.

TABLICA V.

Zależność pH od alkaliczności przy mianowaniu $\frac{n}{20}$ *NaOH* $\rightarrow \frac{n}{1}$ *HCl (w 15% roztworze sacharozy).*

Alkaliczność	*pH*	Alkaliczność	*pH*
0,138	11,76	0,004	8,94
0,110	11,64	0,000	8,24
0,0818	11,59	—0,0017	3,32
0,0540	11,42	—0,0078	2,71
0,0260	11,00	—0,0218	2,22
0,012	10,56	—0,0330	2,06



Rys. 75. Zależność *pH* i alkaliczności przy mianowaniu roztworu *NaOH* kwasem solnym:
Krzywa I-I — w czysto wodnym roztworze
Krzywa II-II — w 15% roztworze sacharozy.

B. Saturacja rozlworów $NaOH$ i $Ca(OH)_2$ bardzo słabym kwasem węglowym (H_2CO_3).

Ta część naszych badań, jako posiadająca większe praktyczne znaczenie, opracowana została bardziej szczegółowo. Podczas kiedy przy saturacji kwasami: HCl, H_2SO_4 i CH_3COOH otrzymane wyniki były prawie takie same dla roztworów $Ca(OH)_2$, jak dla $NaOH$, przy kwasie węglowym mamy znaczne różnice dla tych dwóch zasad, tak że musimy każdą z nich omówić oddzielnie.

1) Saturacja $\frac{n}{20}$ $NaOH$ kwasem węglowym w czysto wodnym roztworze.

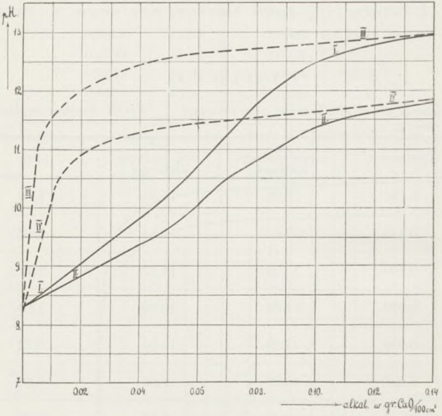
TABLICA VI.

Zależność pH od alkaliczności przy saturacji $\frac{n}{20}$ NaOH kwasem węglowym.

Alkaliczność	pH czysto wodnego roztworu	pH 15% roztworu sacharozy	Δ pH
0,140	12,96	11,80	1,16
0,110	12,67	11,54	1,13
0,100	12,50	11,39	1,11
0,080	11,83	10,80	1,C3
0,070	11,20	10,50	0,72
0,050	10,20	9,60	0,60
0,030	9,42	9,12	0,30
0,000	8,30	8,30	0,00

Przy mianowaniu roztworu $NaOH$ kwasem węglowym mamy dwa stadja: w pierwszem $NaOH$ stopniowo przechodzi w sól t. zw. obojętną, zwykły węglan sodu Na_2CO_3, zużywając pierwszą równoważną porcję H_2CO_3, np. na $100\ cm^3$ $\frac{n}{20}$ $NaOH$ zużywa się $5\ cm^3$ $\frac{n}{1}$ Na_2CO_3 + $5\ cm^3$ $\frac{n}{1}$ HCl czyli $5\ cm^3$ $\frac{n}{1}$ H_2CO_3. Otrzymana t. zw. obojętna sól Na_2CO_3 daje roztwór dość silnie alkaliczny: pH $\frac{n}{20}$ Na_2CO_3 wynosi (według naszych oznaczeń) — 11,35. W drugiem stadjum mianowania sól

obojętna Na_2CO_3 przechodzi stopniowo w sól t. zw. kwaśną, dwuwęglan sodu $NaHCO_3$, zużywając drugą równoważną porcję H_2CO_3; otrzymany roztwór dwuwęglanu jest obojętny na fenoloftaleinę (*pH* ok. 8,3 — 8,5). Podczas kiedy na zobojętnienie do alkaliczności 0,0 100 $cm^3 \frac{n}{1}$ *NaOH* zużywa się 100 $cm^3 \frac{n}{1}$ *HCl* lub CH_3COOH, trzeba zużyć do tego samego celu 200 $cm^3 \frac{n}{1} H_2CO_3$.



Rys. 76. Zależność pH i alkaliczności przy saturacji roztworu NaOH *kwasem węglowym*.
Krzywa I-I — w czysto wodnym roztworze
Krzywa II-II — w 15% roztworze sacharozy
(Linje przerywane odpowiadają zależności pH i alkaliczności przy mianowaniu *kwasem solnym*.)

Tablica VI oraz wykresy rys. 76 podają zależność *pH* od alkaliczności przy saturacji $\frac{n}{20}$ *NaOH* kwasem węglowym: a) w czysto wodnym roztworze i b) w 15% roztworze sacharozy.

Krzywa dla czysto wodnego roztworu (krzywa I-I) składa się z dwóch krzywych: pierwszej w granicach alkaliczności: 0,140 do 0,070, t. j. do momentu utworzenia Na_2CO_3; drugiej — od alkaliczności 0,070 aż do 0,00, t. j. do momentu utworzenia $NaHCO_3$.

Pierwsza krzywa ma kształt zbliżony do krzywej przy saturacji mocnym kwasem, t. j. spadek pH ze spadkiem alkaliczności zachodzi początkowo powoli, potem coraz szybciej; alkaliczności 0,070 (roztwór Na_2CO_3) odpowiada $pH = 11{,}20$. Druga krzywa, od alkaliczności 0,070 aż do 0,00, którym odpowiadają pH: 11,20 i 8,30, jest linją prawie prostą

Jeżeli porównamy krzywą (I-I) dla saturacji kwasem węglowym z krzywą (III-III) dla mianowania mocnym kwasem solnym (tablica IV, także dane tablicy II), to zauważymy, że krzywe te, zaczynające się i kończące w tych samych punktach (pH—12,90 i 8,30), w środkowej części wybitnie się rozchodzą, tak iż przy tej samej alkaliczności pH przy saturacji węglowej jest znacznie niższe, np. przy alkaliczności 0,070 mamy: przy saturacji węglowej $pH = 11{,}20$, a przy mianowaniu kwasem HCl 12,65 (różnica 1,45); przy alkaliczności 0,030 — odpowiednio: 9,42 i 12,35 (różnica 2,93) i t. d.

Przy dalszem saturowaniu roztworu $NaHCO_3$ otrzymujemy roztwory „przesaturowane“, kwaśne na fenoloftaleinę. Ponieważ kwas węglowy jest kwasem bardzo słabym, więc pH spada bardzo powoli i przy kwasowości—0,020 wynosi ok. 7,4 (przy tej samej kwasowości dla kwasu solnego pH wynosiło ok. 2,4, a dla kwasu octowego ok. 5,6).

2) Saturacja $\frac{n}{20}$ $NaOH$ kwasem węglowym w 15% roztworze sacharozy.

Odpowiednie dane doświadczalne podane są w tablicy VI. Ogólny bieg krzywej (II-II na rys. 76) zależności pH od alkaliczności jest podobny do krzywej (I-I) dla czysto wodnego roztworu, lecz pH są—przy tej samej alkaliczności — odpowiednio niższe. Różnice ΔpH dla czysto wodnego roztworu i 15% roztworu sacharozy, jak to widać z ostatniej rubryki tablicy VI, stopniowo zmniejszają się wraz ze spadkiem alkaliczności, dochodząc do 0,00 przy alkaliczności równej zeru.

3) Saturacja $\frac{n}{20}$ $Ca(OH)_2$ kwasem węglowym w czysto wodnym roztworze.

Saturacja roztworu wodorotlenku wapniowego zachodzi inaczej, aniżeli roztworu $NaOH$. Tworzący się węglan wapnia $CaCO_3$, jako (praktycznie biorąc) nierozpuszczalny w wodzie, ulega strąceniu, czyli wychodzi z roztworu, którego pH zależy wobec tego wyłącznie od stężenia pozostającego w roztworze $Ca(OH)_2$. Wobec tego zanik alkaliczności (fenoloftaleinowej) następuje po dodaniu (jak przy kwasach mocnych) równoważnikowej ilości H_2CO_3, ogólny zaś bieg krzywej zależności pH od alkaliczności jest w części alkalicznej prawie identyczny z krzywą przy mianowaniu $Ca(OH)_2$ mocnym kwasem. Tablica VII oraz wykresy rys. 77 podają odpowiednie zależności, zarówno dla czysto wodnych roztworów $Ca(OH)_2$ jako też dla 15% roztworu sacharozy.

Dla czysto wodnych roztworów przy spadku alkaliczności od początkowej 0,120 aż do 0,070 spadek pH jest nieznaczny (od 12,70 do 12,53); przy dalszym spadku alkaliczności od 0,070 aż do 0,02, spadek alkaliczności staje się nieco silniejszy, ale jeszcze powolny (od 12,53 do 11,98). Przy ostatecznym spadku alkaliczności od 0,020 do 0,00 spadek alkaliczności staje się coraz to gwałtowniejszy (od 11,98 do 8,20).

TABLICA VII

Zależność pH od alkaliczności przy saturowaniu $\frac{n}{20}$ *$Ca(OH)_2$ kwasem węglowym.*

Alkaliczność	*pH* w czysto wodnym roztworze	*pH* w 15% roztworze sacharozy	ΔpH
0,120	12,70	11,66	1,04
0,100	12,66	11,63	1,03
0,080	12,60	11,46	1,14
0,070	12,53	11,40	1,13
0,040	12,30	11,10	1,20
0,020	11,98	10,70	1,28
0,010	11,46	10,33	1,13
0,005	10,93	9,86	1,07
0,000	8,20	8,20	0,00

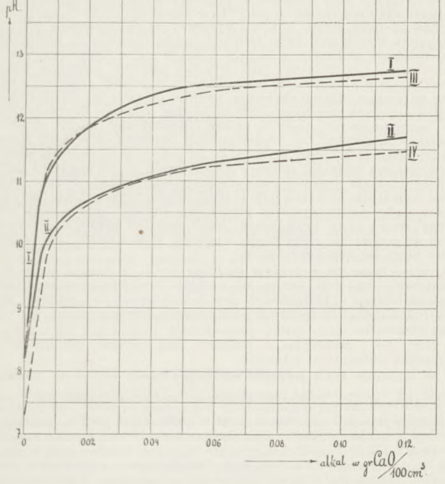
Otrzymana krzywa wybitnie różni się od krzywej dla saturowania kwasem węglowym roztworu $NaOH$, bardzo natomiast jest bliska do krzywej dla mianowania $NaOH$ lub $Ca(OH)_2$ mocniejszemi kwasami.

Przy dalszem saturowaniu poniżej alkaliczności fenoloftaleinowej („przesaturowanie soku”) następuje stopniowe powstawanie dwuwęglanu wapniowego $Ca(HCO_3)_2$, przechodzącego do roztworu, tak że osad $CaCO_3$ stopniowo zanika; *pH* spada przytem bardzo powoli, przy kwasowości — 0,020 *pH* = ok. 7,5.

4) Saturacja $\frac{n}{20}$ $Ca(OH)_2$ kwasem węglowym w 15% roztworze sacharozy.

Wyniki doświadczeń przytoczone są w tablicy VII (Rys. 77). Z danych tych widzimy, że przy saturacji w roztworze sacharozy mamy ogólny ten sam bieg krzywej, co w czysto wodnym roztworze, lecz występuje obniżenie *pH*, które aż do alkaliczności ok. 0,005 mało się zmienia i wynosi przeciętnie ok. 1,15, przy dalszym zaś spadku alkaliczności ΔpH stopniowo spada do 0,00. Krótko mówiąc, zachowanie się roztworu $Ca(OH)_2$ przy saturacji węglowej zarówno w czysto wodnym roztworze, jak w 15% roztworze sacharozy, jest w części alkalicznej takie

samo jak roztworów $NaOH$ lub $Ca(OH)_2$ przy mianowaniu mocniejszemi kwasami.



Rys. 77. Zależność *pH* i alkaliczności przy saturacji roztworu *$Ca(OH)_2$ kwasem węglowym*.
Krzywa I-I — w czysto wodnym roztworze
Krzywa II-II — w 15% roztworze sacharozy.
(Przyrysowane linje punktowane odpowiadają zależności *pH* i alkaliczności przy mianowaniu *$Ca(OH)_2$ kwasem solnym*).

5) Saturacja $\frac{n}{20}$ $Ca(OH)_2$ kwasem węglowym w 15% roztworze sacharozy w temperaturze 80^0.

Wszystkie opisane wyżej saturacje wykonane były w $t = 20^0$ C. Chcąc się bardziej zbliżyć do warunków fabrycznych, wykonaliśmy też saturację w $t = 80^0$; *pH* i alkaliczność oznaczano po ostudzeniu roztworu.

Zależność pH od alkaliczności okazała się w części alkalicznej ściśle taka sama, jak przy wykonaniu saturacji w 20°.

O postaci strątu $CaCO_3$, powstającego przy saturacji.

W licznych doświadczeniach nad zmianą pH i alkaliczności przy saturacji węglowej roztworu $Ca(OH)_2$ poczyniliśmy ciekawe spostrzeżenia nad postacią strątu $CaCO_3$ i wpływem jej na oznaczenia pH i alkaliczności. Powstający przy saturacji $CaCO_3$ znajduje się początkowo w koloidalnym roztworze, z którego wydziela się w stanie bezpostaciowym, wysoce rozproszony, jako męt lub subtelna zawiesina, bardzo powoli opadająca na dno naczynia. Dopiero stopniowo zawiesina osiąga coraz to większy stopień skupienia, tworząc po pewnym czasie grubszy krystaliczny osad, opadający szybciej na dno naczynia. Szybkość przejścia bezpostaciowego osadu w grubszy krystaliczny zależy od wielu czynników, a głównie: a) od temperatury roztworu, w wyższej temperaturze przejście zachodzi szybciej; b) od pH — w roztworach bliskich do obojętnego szybciej, aniżeli w alkalicznych; c) od obecności sacharozy — w czysto wodnych roztworach szybciej. Chcąc osiągnąć prawidłowe wyniki dla oznaczeń pH i alkaliczności, wykonanych bez oddzielania osadu, należy wyczekać pewien czas (np. 25′), ażeby osad przetworzył się na grubo krystaliczny. Jeżeli osad jest bardzo silnie rozproszony, to wyniki dla alkaliczności wypadają zbyt wysokie, gdyż mianowaniu ulega też częściowo $CaCO_3$.

Sprawa poznania warunków strącania $CaCO_3$ w postaci grubo krystalicznego osadu jest ważną dla praktyki wykonania saturacji, gdyż szybkość filtracji w błotniarkach jest tem większa im „grubiej" strącony jest $CaCO_3$. Do sprawy tej zamierzamy jeszcze powrócić w niedalekiej przyszłości.

Ilość $Ca^{\cdot\cdot}$, pozostająca w roztworze przy różnych alkalicznościach (w różnych momentach saturacji).

W ostatnich kilku próbach saturacji kwasem węglowym roztworu $\frac{n}{20}$ $Ca(OH)_2$ w 15% roztworze sacharozy, oprócz oznaczeń pH i alkaliczności, wykonano oznaczenia CaO w przesączach próbek, pobranych w różnych momentach saturacji, stosując metodę mianowania mydłem.

Przy prowadzeniu saturacji w 20° wartości: alkaliczności i zawartości CaO $gr/100$ cm^3 — w środowisku alkalicznem są sobie równe. Przy odczynie obojętnym — około $pH = 8{,}5$ — zawartość CaO jest minimalna i wynosi 0,006 gr $CaO/100$ cm^3. Przy dalszem saturowaniu („przesaturowanie" soku), a więc w środowisku kwaśnem, $CaCO_3$ zaczyna stopniowo przechodzić do roztworu, jako $Ca(HCO_3)_2$, i zawartość CaO w przesączu wzrasta. Przy kwasowości — 0,097 znaleźliśmy $pH = 6{,}4$ i zawartość $CaO = 0{,}064$ $gr/100$ cm^3.

Przy saturacji w 80° ogólny bieg zjawiska był ten sam, t. j. w środowisku alkalicznem, aż do pH ok. 8,8 zawartość CaO równa się alkaliczności; w punkcie obojętności ($pH = 8{,}5$) zawartość CaO wynosiła 0,005 $gr/100$ cm^3. Przy dalszem saturowaniu pH roztworu stopniowo spadło do 7,4, a kwasowość wzrosła do 0,031, zawartość zaś CaO, stopniowo wzrastając, doszła do 0,050 $gr/100$ cm^3.

Opisane doświadczenia ilustrują znane cukrownikom zjawisko powrotnego przechodzenia CaO do roztworu w postaci $Ca(HCO_3)_2$ przy przesaturowaniu soków.

W tem stadjum pracy doświadczenia nasze zostały narazie przerwane. Wyjaśniły one zależność *pH* od alkaliczności przy saturowaniu dwutlenkiem węgla roztworów cukru („soków"), zawierających, jako zasadę: bądź wyłącznie *NaOH* („*KOH*") bądź wyłącznie $Ca(OH)_2$. Rzeczywiste soki cukrownicze zawierają, jak wiemy, po I saturacji, częściowo $Ca(OH)_2$, częściowo *KOH*; przy ogólnej alkaliczności np. 0,08, na zawartość *KOH* przypada ok. 0,02—0,04, reszta—przeważnie na $Ca(OH)_2$. Pewna nieznaczna część alkaliczności pochodzi od amonjaku i zasad organicznych. Dalszy plan naszych badań przewiduje studjowanie saturacji mieszanin zasad, odpowiadających sokom saturacyjnym.

Jednakże już w dzisiejszem stadjum możemy wytłumaczyć bieg krzywych zależności *pH* od alkaliczności, znaleziony w doświadczeniach naszych nad saturacją, wykonanych wspólnie z p. M. Werkenthin w kilku cukrowniach polskich w r. 1929/30. Początkowy bieg tej krzywej od alkaliczności 0,15 do 0,04 jest mniej więcej taki sam, jak znaleziony przez nas dla saturacji kwasem węglowym roztworu $Ca(OH)_2$ w 15% roztworze sacharozy. Poniżej alkaliczności 0,04 krzywa dla fabrycznych soków zajmuje położenie pośrednie między krzywą dla saturacji $Ca(OH)_2$, a krzywą dla saturacji *NaOH*.

Doświadczenia nasze wytłumaczyły też, dlaczego sok fabryczny o alkaliczności ok. 0,10, któremu w czysto wodnym roztworze *NaOH* lub $Ca(OH)_2$ odpowiada $pH =$ ok. 12,6, posiada $pH =$ ok. 11,3. Jest to wynik wpływu sacharozy, obniżającej *pH* alkalicznych roztworów.

Doświadczenia nasze potwierdziły także wniosek, wyciągnięty z fabrycznych doświadczeń, iż przy oznaczaniu końca I saturacji oznaczanie alkaliczności zwykłej jest metodą dokładniejszą, aniżeli oznaczanie *pH*. Natomiast przy oznaczaniu końca saturacji II ewentualnie III oznaczanie *pH* jest metodą dokładniejszą, aniżeli oznaczanie alkaliczności.

STRESZCZENIE.

Oznaczając w C. L. C. *pH* i alkaliczność kilkuset soków I i II saturacji (29/30 i 30/31 r.) znaleziono: dla I saturacji *pH* ok. 10,8—11,3 przy alkaliczności 0,05—0,10; dla II saturacji *pH* ok. 9,1—9,6 przy alkaliczności 0,01—0,02. Oznaczenia alkaliczności i *pH* na saturacji II, wykonane w kilku cukrowniach, dały wykresy w rodzaju Rys. 73. Z krzywych tych wnioskowano, że zastąpienie oznaczeń alkaliczności przez *pH* może być szczególnie pożyteczne na saturacji II i wogóle tam, gdzie alkaliczność jest niższa od 0,04.

Oznaczenie zależności *pH* od alkaliczności w ściśle określonych warunkach było przedmiotem studjów teoretycznych autora (29/30 r.). Z zasad używano: *NaOH* i $Ca(OH)_2$, z kwasów (do saturacji) — b. silny kwas solny, średnio silny kwas siarkawy, słaby kwas octowy i b. słaby kwas węglowy. Każdą serję pomiarów wykonywano: z czysto wodnym roztworem i z roztworem, zawierającym ok. 15% sacharozy.

Wykryto w doświadczeniach tych bardzo ciekawy fakt obniżenia *pH* roztworów alkalicznych przez obecność sacharozy. (Tablica II i III, Rys. 74); obniżenie wynosi dla alkaliczności 0,14 do 0,0028 ok. 1,15. W kwaśnym środowisku sacharoza nie wywołuje zmiany *pH*.

Tablice IV, V i Rys. 75 dają zależność *pH* od alkaliczności przy mianowaniu roztworów $\frac{n}{20}$ *NaOH* $\left[\text{(lub } Ca(OH)_2)\right]$ $\frac{n}{1}$ *HCl* w czysto wod-

nym roztworze i w zawierającym sacharozę. Takie same prawie krzywe otrzymano dla mianowania kwasem siarkawym i octowym.

Przy mianowaniu (saturowaniu) kwasem węglowym otrzymano zupełnie inne wyniki dla *NaOH*, a inne dla *Ca*(*OH*)$_2$. Dla *NaOH* (Tablica VI i Rys. 76) krzywa składa się z dwóch części: pierwsza od alkaliczności 0,140 do 0,070 odpowiada przechodzeniu *NaOH* w Na_2CO_3, druga od alkaliczności 0,070 do 0,00 — przechodzeniu Na_2CO_3 w $NaHCO_3$. Przy saturowaniu *Ca* (*OH*)$_2$ (Tablica VII i Rys. 77), wskutek powstawania nierozpuszczalnego *Ca* CO_3, otrzymuje się jednolitą krzywą taką samą, jak przy mianowaniu mocnemi kwasami. Przy saturacji w 80° otrzymano taką samą krzywą. Przy saturacji poczyniono ciekawe spostrzeżenia nad stopniowem przechodzeniem pierwotnie strąconego, koloidalnie rozproszonego, $CaCO_3$ w stan grubiej krystaliczny. Oznaczano też zawartość *CaO* (mydłem) przy różnych alkalicznościach.

W świetle wykonanych badań zrozumialszym się staje kształt krzywej (Rys. 73), znalezionej przy saturowaniu fabrycznych soków. Początkowy bieg krzywej od alkaliczności 0,15 do 0,04 jest prawie taki sam, jak dla saturacji roztworu *Ca* (*OH*)$_2$ w 15% roztworze sacharozy. Poniżej 0,04 krzywa fabryczna zajmuje położenie pośrednie między krzywą dla *Ca*(*OH*)$_2$, a krzywą dla *NaOH*.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

L'alcalinité et le pH des jus carbonatés.

Résumé.

En déterminant au Laboratoire Central le pH et l'alcalinité de plusieurs centaines de jus de la I-re et de la II-me carbonatations (années 1929/30 et 1930/31) on trouva: un pH de 10,8 à 11,3 pour les jus de la I-re carbonatation, ayant une alcalinité de 0,05 à 0,10 gr CaO/100 cm³, et un pH de 9,1 à 9,6 pour les jus de la II-me carbonatation, ayant une alcalinité de 0,01 à 0,02. Les déterminations successives de l'alcalinité et du pH, exécutées dans plusieurs sucreries au poste de la II-me carbonatation, donnèrent des courbes dans le genre de la courbe représentée sur la Figure 73. En étudiant le caractère de ces courbes on arriva à la conclusion que la substitution des déterminations de l'alcalinité par les déterminations du pH peut être spécialement utile au poste de la II-me carbonatation et en général partout, où l'alcalinité est inférieure à 0,04 gr CaO/100 cm³.

L'établissement de la dépendance entre le pH et l'alcalinité dans des conditions strictement définies était le sujet des recherches théoriques de l'auteur (1929/30). Les bases employées étaient le NaOH et le Ca(OH)$_2$, les acides employés (pour saturer, „carbonater"): l'acide chlorhydrique — acide très fort, l'acide sulfureux — acide de force moyenne, l'acide acétique — acide faible et l'acide carbonique — acide très faible. Chaque série de mesures fut effectuée pour une solution aqueuse et pour une solution contenant 15% de saccharose.

Au cours de ces expériences on établit le fait très intéressant de l'abaissement du pH des solutions alcalines par l'introduction du saccharose (Ta-

bles II et III, Fig. 74); pour des solutions de l'alcalinité 0,14 à 0,0028 la réduction du pH était de 1,15. Dans des solutions acides le saccharose ne produisait pas de changement du pH.

Les Tables IV et V et la Figure 75 donnent la dépendance entre le pH et l'alcalinité au cours du titrage des solutions n/20 de NaOH (ou de $Ca(OH)_2$) avec de l'acide HCl normal dans des solutions aqueuses et dans des solutions contenant du saccharose. Des courbes pareilles furent aussi obtenues pour le titrage avec l'acide sulfureux et l'acide acétique.

En titrant (carbonatant) avec l'acide carbonique on obtient des résultats tout à fait différents pour le NaOH et pour le $Ca(OH)_2$. Pour le NaOH (Table VI et Fig. 76) la courbe du titrage se compose de deux parties: la première partie, entre les alcalinités 0,140 et 0,070, correspond à la conversion du NaOH en Na_2CO_3, la seconde partie, entre les alcalinités 0,070 et 0,00 — à la conversion du Na_2CO_3 en $NaHCO_3$. Le titrage (la carbonatation) du $Ca(OH)_2$ (Table VII et Fig. 77), par suite de la formation du $CaCO_3$ insoluble, donne une courbe uniforme, comme le titrage avec les acides forts. La carbonatation à la température de 80° donne la même courbe. Pendant la carbonatation on fit des observations intéressantes sur la transformation graduelle du $CaCO_3$, déposé initialement en état colloïdal, dans une forme cristalline distincte. On détermina aussi, pour différentes alcalinités, la teneur en CaO par la méthode à la liqueur de savon.

Dans la lumière de ces essais, la forme de la courbe (Fig. 73), obtenue pendant la carbonatation des jus de sucrerie, devient plus concevable. Entre les alcalinités initiales de 0,15 et 0,04 la forme de cette courbe est presque pareille à la forme de la courbe pour la carbonatation de la solution de $Ca(OH)_2$ contenant 15% de saccharose. Pour des alcalinités inférieures à 0,04 la courbe obtenue en usine occupe une position intermédiaire entre les courbes pour le $Ca(OH)_2$ et le NaOH.

XLII

M. WERKENTHIN.

Co to jest pH?*)

„Gazeta Cukrownicza" posiada dwa bardzo cenne artykuły o stężeniu jonów wodorowych: artykuł Dr. Tödt'a „Praktyczne próby kontroli oczyszczania soku zapomocą pomiaru stężenia jonów wodorowych" w tłumaczeniu inż. C. Bieżanko[1]) oraz artykuł inż. K. Xiężopolskiego „Kilka słów o stężeniu jonów wodorowych i metodach jego oznaczania"[2]). Ze względu jednak na to, że Centralne Laboratorjum Cukrownicze zamierza podać w najbliższej przyszłości kilka praktycznych wskazówek, dotyczących kolorymetrycznego oznaczania *pH*, oraz opisać najnowsze przyrządy do tego celu stosowane, poruszamy raz jeszcze na łamach „Gazety Cukrowniczej" teorję stężenia jonów wodorowych, pogłębiając pewne niezbędne pojęcia.

1. Dysocjacja elektrolityczna.

Cząsteczki szeregu związków chemicznych, po rozpuszczeniu ich w odpowiednich rozpuszczalnikach, nie pozostają w roztworze w stanie cząsteczkowym, lecz rozpadają się na dwie części, z których jedna naładowana jest elektrycznością dodatnią — *jon dodatni*, druga zaś takąż samą ilością elektryczności ujemnej — *jon ujemny*. Zjawisko to nazywamy *dysocjacją elektrolityczną*. Związki, ulegające dysocjacji elektrolitycznej, nazywamy *elektrolitami*.

Według najnowszych teoryj, dysocjacja elektrolityczna może być objaśniona w sposób następujący.

Każdy atom materji składa się z jądra o jednym lub większej liczbie dodatnich ładunków elektrycznych i z okrążających jądro elektronów, naładowanych ujemnie. Bezwzględna wartość poszczególnego dodatniego ładunku elektrycznego równa jest bezwzględnej wartości ładunku elektronu. W atomie — liczba elektronów równa

---

*) Gaz. Cukr., **67**, 1930 r., str. 345.

[1]) Gazeta Cukrownicza, **57**, 1925 r., str. 578 i 602, według Z. Ver. Deut. Zuckerind., **75**, 1925 r., str. 65.

[2]) Gazeta Cukrownicza, **63**, 1928 r., str. 609.

jest liczbie dodatnich ładunków jądra i ładunki elektryczne są wzajemnie zobojętnione.

Elektrony mogą się odrywać od atomu, zabierając ze sobą swoje ładunki ujemne i pozostawiając już tylko część atomu, naładowaną dodatnio, tak zwany jon dodatni, naprzykład:

atom *H* — elektron = dodatni jon *H*, który przyjęto oznaczać $H^{\cdot}$,

atom *Ca* — 2 elektrony = dodatni dwuwartościowy jon $Ca = Ca^{\cdot\cdot}$.

Oderwane elektrony przyłączać się mogą do innych atomów, dając jony ujemne, naprzykład:

atom *Cl* + elektron = ujemny jon $Cl = Cl'$,

reszta kwasowa SO_4 + 2 elektrony = ujemny dwuwartościowy jon $SO_4 = SO_4''$.

Takie wędrowanie elektronów zachodzi w roztworach i stanowi istotę dysocjacji elektrolitycznej. Cząsteczka rozpuszczonego w wodzie *NaCl* rozpada się na dodatni jon $Na^{\cdot}$ i na ujemny jon Cl' wskutek oderwania się jednego elektronu od atomu *Na* i przyłączenia się tego elektronu do atomu *Cl*.

Nie wszystkie cząsteczki rozpuszczonego elektrolitu rozpadają się na jony, część ich pozostaje niezdysocjowaną. *Stopień dysocjacji* elektrolitu

$$\alpha = \frac{\text{ogólna liczba zdysocjowanych cząsteczek elektrolitu}}{\text{ogólna liczba rozpuszczonych cząsteczek elektrolitu}}$$

zależy przy pozostałych jednakowych warunkach:

1. od rodzaju elekrolitu: mocne kwasy i mocne zasady są w większym stopniu zdysocjowane w roztworach wodnych, aniżeli słabe kwasy i słabe zasady; sole są w znacznym stopniu zdysocjowane w roztworach wodnych;
2. od rodzaju rozpuszczalnika,
3. od stężenia elektrolitu,
4. od obecności innych elektrolitów w roztworze,
5. od temperatury.

Jako rozpuszczalnik prawie wyłącznie stosowana jest woda. Woda posiada tę własność, że rozpuszczone w niej elekrolity rozpadają się łatwiej na jony, aniżeli w innych rozpuszczalnikach. Dalej mowa będzie tylko o roztworach wodnych.

Charakterystyczną cechą elektrolitów jest to, że posiadają one w roztworach własność przewodzenia prądu elektrycznego, czego nie są zdolne uczynić nieelektrolity.

2. Stężenie jonów w roztworach.

Jony dodatnie i jony ujemne oraz niezdysocjowaną część elektrolitu można rozpatrywać jako samodzielne składniki roztworu i wyrażać ich stężenia w ten sam sposób, w jaki zwykle wyrażamy stężenie naprz. kwasu lub soli w roztworze, t. j. w gramorównoważnikach. Jeżeli więc mówimy, że stężenie jonów Cl', które (stężenie) oznaczać będziemy $[Cl']$, równem jest 10^{-5}, to znaczy, iż w roztworze znajduje się $\frac{1}{100000}$ gramorównoważnika, czyli $35{,}46 \times 10^{-5}$ *gr Cl* w postaci jonów.

Przykład *a. Jeżeli stężenie jonów wodorowych* $[H^{\cdot}] = 10^{-8}$, *to znaczy, iż w litrze roztworu znajduje się* $\frac{1{,}008}{100000000}$ *gramów wodoru w postaci jonów, czyli* $\frac{1{,}008}{100000000}$ *gramo-jonów wodoru.*

Przykład *b*. Przy $[OH'] = 3 \times 10^{-7}$, litr roztworu zawiera $\frac{3 \times 17{,}008}{10000000}$ gramów grupy wodorotlenowej w postaci jonów.

Zamiast wyrażać stężenia jonów w drobnych ułamkach lub liczbą 10 z ujemnemi potęgami, powszechnie przyjęto wyrażać stężenia jonów w *dziesiętnych logarytmach odnośnych liczb i brać te logarytmy z odwrotnym znakiem. Symbolem tej wartości jest „pH" dla jonów wodoru, „pOH" dla jonów wodorotlenowych.*

Taki sposób wyrażania wielkości stężenia jonów, wprowadzony przez Sörensen'a, jest znacznie dogodniejszy i prostszy.

A więc:

$$pH = -\log_{10}[H^{\cdot}]$$
$$pOH = -\log_{10}[OH']$$

gdzie $[H^{\cdot}]$ i $[OH']$ oznaczają liczby, wyrażające stężenia odnośnych jonów.

Wartość pH przyjęto nazywać *„wykładnikiem wodorowym"*.

W przykładach powyższych (a i b)

$$pH = -\log 10^{-8} = 8{,}0$$
$$pOH = -\log(3 \times 10^{-7}) = 7{,}0 - \log 3 = \text{ok. } 6{,}52.$$

Obliczmy dla przykładu, jakie będzie pH dla $\frac{n}{10}$ roztworu HCl:—1 litr $\frac{n}{10}$ roztworu HCl zawiera $^1/_{10}$ gramo-równoważnika HCl. Przypuśćmy, iż kwas solny, jako mocny kwas, jest praktycznie zupełnie zdysocjowany, t. j. w litrze roztworu znajduje się ok. $^1/_{10}$ gramo-równoważnika zdysocjowanego HCl. Każda cząsteczka zdysocjowanego HCl daje jon $H^{\cdot}$ i jon Cl', czyli ilość gramo-jonów wodoru będzie się równała ilości gramo-równoważników zdysocjowanego kwasu, t. j. na litr roztworu ok. $^1/_{10}$ gramo-jonów wodoru. A zatem, dla $\frac{n}{10}$ HCl, $[H^{\cdot}]$ = ok. 10^{-1}, a pH = ok. 1,0.

Jeżeli wiadomą jest wartość pH lub pOH i t. p., to, odwrotnie, obliczyć można stężenie odnośnych jonów w roztworze.

Gdyby, naprzykład, $pH = 9{,}6$, to znaczy, że:

$$-\log[H^{\cdot}] = 9{,}6 = 10 + (-0{,}4) = -\log 10^{-10} + \{-\log 2{,}5\} = -\log(10^{-10} \times 2{,}5)$$

i stężenie jonów wodorowych $[H^{\cdot}] = 2{,}5 \times 10^{-10}$.

Rozwiążmy jeszcze zadanie następujące: jakie będzie stężenie roztworu $NaOH$, jeżeli pOH tego roztworu = 1,3

$$-\log[OH'] = 1{,}3 = 1 + 0{,}3 = -\log 10^{-1} + \{-\log 2^{-1}\} = -\log(10^{-1} \times 2^{-1})$$

i stężenie jonów wodorotlenowych

$$[OH'] = \frac{1}{10} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{20},$$

t. j. litr roztworu zawierać będzie $^1/_{20}$ gramo-jona OH' i tyleż gramo-równoważników zdysocjowanego $NaOH$, gdyż każdy jon OH' „pochodzi" z 1 cząsteczki zdysocjowanego $NaOH$. Przypuśćmy, iż ług sodowy, jako mocny ług, jest praktycznie zupełnie zdysocjowany, wtedy ilość gramo-równoważników rozpuszczonego $NaOH$ równać się będzie w przybliżeniu ilości zdysocjowanego $NaOH$, t. j. ok. $^1/_{20}$ gramo-równoważnika w 1 litrze roztworu. Roztwór $NaOH$ jest zatem ok. $^1/_{20}$ normalny.

W literaturze niemieckiej symbol pH pisze się p_H lub p_h, w literaturze amerykańskiej, ze względów drukarskich, pH; my zaś nadal również przyjmiemy symbol pH.

3. Stała dysocjacji wody i jej znaczenie.

Rozpadanie się elektrolitu na jony w roztworze jest reakcją odwracalną, t. j. powstałe jony dążą do ponownego połączenia się na cząsteczkę elektrolitu. Są to reakcje przebiegające z wielką szybkością. W stanie równowagi szybkości reakcyj powyższych są jednakowe: ile gramo-cząsteczek elektrolitu rozpadnie się na jony w jednostkę czasu,

tyleż gramo-jonów każdego rodzaju połączy się zpowrotem na cząsteczki elekrolitu.

Szybość v_1 rozpadania się elektrolitu na jony proporcjonalna jest, według prawa działania mas, do aktywnej masy, czyli do stężenia niezdysocjowanego jeszcze elektrolitu w roztworze; dla $NaCl$, naprzykład, który dysocjuje według równania $NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$, szybkość rozpadania się cząsteczek na jony $v_1 = k_1 [NaCl]$, gdzie $[NaCl]$ oznacza stężenie niezdysocjowanych cząsteczek tej soli. Szybkość zaś v_2 łączenia się jonów na cząsteczki proporcjonalna jest do iloczynu aktywnych mas, czyli stężeń tych jonów: $v_2 = k_2 [Na^{\cdot}] \times [Cl']$.

Ponieważ w stanie równowagi $v_1 = v_2$, to $k_1 [NaCl] = k_2 [Na^{\cdot}] \times [Cl']$ lub też $\frac{[Na^{\cdot}] \times [Cl']}{[NaCl]} = \frac{k_1}{k_2} = k$.

Wartość k nazywa się *stałą dysocjacji*. Dla danego elektrolitu stała dysocjacji jest wartością niezmienną, zależną tylko w nieznacznym stopniu od temperatury, lecz niezależną ani od stężenia roztworu, ani od obecności innych elektrolitów w roztworze.

Przy wprowadzeniu do powyższego roztworu $NaCl$ innego elektrolitu, dającego w roztworze jony $Na^{\cdot}$ (lub jony Cl'), stężenie odnośnych jonów wzrasta, lecz jednocześnie część jonów $Na^{\cdot}$ i jonów Cl' pierwotnego roztworu łączy się zpowrotem na cząsteczki $NaCl$, powiększając stężenie cząsteczek tej soli. Równowaga ustala się w chwili, kiedy $\frac{\{Na^{\cdot}\} \times \{Cl'\}}{\{NaCl\}} = k$, gdzie $\{Na^{\cdot}\}$, $\{Cl'\}$ i $\{NaCl\}$ oznaczają nowe stężenia odnośnych składników roztworu, k zaś pozostaje bez zmiany.

Stała dysocjacji charakteryzuje moc elektrolitu. Im większa jest stała dysocjacji, t. j. im większe są stężenia jonów elektrolitu w stosunku do stężenia jego cząsteczek niezdysocjowanych (wzór dla k), tem dany elektrolit jest mocniejszy, i odwrotnie. Sole należą do elektrolitów mocnych. Dla elektrolitów mocnych, które w roztworze są prawie zupełnie rozłożone na jony, wartość k nie daje się określić. Podajemy niżej wartości k dla niektórych słabych elektrolitów.

Elektrolit	Temperatura	Stała dysocjacji
Kwas siarkawy	—	$1,7 \times 10^{-2}$
Kwas węglowy	18°	$3,0 \times 10^{-7}$
Kwas fosforowy	18°	$9,0 \times 10^{-3}$
Siarkowodór.	18°	$6,0 \times 10^{-8}$
Kwas octowy	10°	$1,83 \times 10^{-5}$
,, ,, ...	18°	$1,82 \times 10^{-5}$
,, ,, ...	25°	$1,86 \times 10^{-5}$
,, ,, ...	40°	$1,80 \times 10^{-5}$
,, ,, ...	50°	$1,74 \times 10^{-5}$
,, ,, ...	100°	$1,11 \times 10^{-5}$
Kwas szczawiowy	18°	$3,8 \times 10^{-2}$
Amonjak	18°	$1,7 \times 10^{-5}$
Fenol.	25°	$1,09 \times 10^{-10}$
d-Fruktoza	18°	$6,6 \times 10^{-13}$
d-Glukoza.	—	$3,6 \times 10^{-13}$
Sacharoza.	18°	$1,14 \times 10^{-13}$

Woda również jest elektrolitem, gdyż najczystsza nawet woda przewodzi prąd elektryczny, chociaż w bardzo słabym stopniu. Cząsteczka wody rozpada się jak następuje: $H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$ i stała dysocjacji wody $K = \frac{[H^{\cdot}] \times [OH']}{[H_2O]}$.

Dysocjacja czystej wody jest jednakowoż bardzo nieznaczna, ilość niezdysocjowanych cząsteczek H_2O jest tak wielka w porównaniu z ilością powstałych jonów $H^{\cdot}$ i OH', iż przyjąć można stężenie niezdysocjowanych cząsteczek wody $[H_2O]$ za wielkość stałą, równającą się ogólnemu stężeniu wody. Wtedy, z powyższego wyrażenia dla stałej dysocjacji, otrzymujemy dla czystej wody:

$$[H^{\cdot}] \times [OH'] = [H_2O] \times K = K_w.$$

Kohlrausch określił przewodnictwo elektryczne najczystszej, jaką się dotychczas udało otrzymać, wody i wartość ta przyjęta została jako przewodnictwo idealnie czystej wody. Na podstawie wartości przewodnictwa elektrycznego oraz innemi jeszcze drogami ustalono i obliczono wartość K_w, która w temperaturze normalnej z dostatecznem przybliżeniem przyjmuje się $K_w = 10^{-14}$.

Stała dysocjacji wody, czyli wartość K_w w większym stopniu zależy od temperatury, aniżeli stałe dysocjacji innych elektrolitów. Dla przykładu podajemy dane Michaelis'a:

Temperatura C°	K_w
16	$0{,}63 \times 10^{-14}$
18	$0{,}74 \times 10^{-14}$
20	$0{,}86 \times 10^{-14}$
22	$1{,}01 \times 10^{-14}$
24	$1{,}19 \times 10^{-14}$
26	$1{,}38 \times 10^{-14}$
28	$1{,}62 \times 10^{-14}$

Woda stanowi oddzielny składnik roztworu wodnego i stała dysocjacji wody nie zależy od rozpuszczonych w niej elektrolitów, podobnie, jak stała dysocjacji rozpuszczonego elektrolitu nie zależy od obecności innych elektrolitów w roztworze.

Przy wprowadzeniu do wody elektrolitu, dającego w roztworze jony $H^{\cdot}$, stężenie tych jonów wzrasta, lecz jednocześnie zmniejsza się odpowiednio stężenie jonów OH', gdyż część jonów OH' łączy się z jonami $H^{\cdot}$ na cząsteczki H_2O. Stężenie zaś cząsteczek H_2O w rozcieńczonych roztworach jest tak wielkie w porównaniu ze stężeniami jonów, iż przyjąć można $[H_2O]$ za wielkość stałą, równającą się ogólnemu stężeniu wody, jak to uczyniliśmy poprzednio.

A zatem dla czystej wody i dla niezbyt stężonych roztworów wodnych:

$$[H^{\cdot}] \times [OH'] = 10^{-14}$$

czyli iloczyn stężenia jonów wodorowych i wodorotlenowych zawsze równym jest 10^{-14}. Z tego też wynika, iż w roztworach wodnych zawsze

znajdują się zarówno jony $H^{\cdot}$, jak i OH'; zupełnie zniknąć z roztworu ani jedne, ani drugie nie mogą, — mogą się tylko zmieniać ich stężenia.

Logarytmując wyrażenie powyższe i biorąc logarytmy z odwrotnym znakiem otrzymujemy:

$$-\log\{[H^{\cdot}]\times[OH']\} = -\log[H^{\cdot}] + \{-\log[OH']\} = -\log 10^{-14};$$

podstawiając zaś odnośne symbole, otrzymujemy:

$$pH + pOH = 14.$$

W czystej wodzie, jako w cieczy obojętnej, stężenie jonów $H^{\cdot}$ i OH' jest jednakowe, t. j.

$$[H^{\cdot}] = [OH'] = 10^{-7}$$
$$pH = pOH = 7.$$

Przy rozpuszczaniu w czystej wodzie mocnego elektrolitu, który nie zawiera jonów $H^{\cdot}$ lub OH', naprzykład $NaCl$ (sól mocnej zasady i mocnego kwasu), otrzymuje się roztwór obojętny. Elektrolit zostanie prawie zupełnie zdysocjowany na jony $Na^{\cdot}$ i Cl', lecz stężenia jonów $H^{\cdot}$ i OH' pozostaną bez zmiany — takie, jakie były poprzednio w czystej wodzie. A więc dla roztworów obojętnych:

$$[H^{\cdot}] = [OH'] = 10^{-7}$$
$$pH = pOH = 7.$$

Przy rozpuszczaniu w wodzie kwasu, naprzykład HCl, który w roztworze dysocjuje na $H^{\cdot}$ i Cl', wprowadzamy do roztworu znaczną ilość jonów wodorowych. Lecz ponieważ dla roztworów nie zanadto stężonych równanie

$$[H^{\cdot}]\times[OH'] = K_w = 10^{-14}$$

pozostaje w mocy, to przy zwiększeniu wielkości $[H^{\cdot}]$, wielkość $[OH']$ musi się odpowiednio zmniejszyć. A więc w roztworach kwaśnych:

$$[H^{\cdot}] > [OH'],$$

co może być tylko wtedy, kiedy

$$[H^{\cdot}] > 10^{-7} > [OH']$$
$$pH < 7 < pOH.$$

Odwrotnie, przy rozpuszczaniu w wodzie ługu, t. j. przy wprowadzeniu do wody jonów OH', stężenie jonów $H^{\cdot}$ musi się odpowiednio zmniejszyć. Dla roztworów alkalicznych:

$$[H^{\cdot}] < [OH']$$
$$[H^{\cdot}] < 10^{-7} < [OH']$$
$$pH > 7 > pOH.$$

Jony $H^{\cdot}$ są źródłem „kwaśnych" własności roztworu; im większe jest stężenie jonów $H^{\cdot}$, tem silniej wyraża się „kwasowość" roztworu. Jony OH' są źródłem „alkalicznych" własności roztworu: im stężenie ich jest większe, tem silniejsze są „alkaliczne" cechy roztworu.

Jeżeli wiadomem jest stężenie jonów $H^{\cdot}$ czyli pH dla roztworu nie zanadto stężonego, to na podstawie równania $pH + pOH = 14$ zawsze będzie wiadomem pOH, czyli stężenie jonów wodorotlenowych. To też powszechnie przyjęto podawać *tylko wartość dla stężenia jonów wodorowych*, omijając wartość dla stężenia jonów wodorotlenowych.

Gdyby, naprzykład, wiadomem było, że dla danego roztworu $pH = 11{,}0$, to po pierwsze taki roztwór jest alkaliczny, gdyż $11{,}0 > 7{,}0$, po drugie pOH tego roztworu $= 14 - 11 = 3{,}0$, t. j. stężenie jonów wodorotlenowych $[OH'] = 10^{-3}$. Gdyby roztwór powyższy zawierał wyłącznie $NaOH$, to byłby to ok. $10^{-3} = \frac{1}{1000}$ normalny roztwór $NaOH$.

Zależności powyższe wyrażać się zatem będą jak następuje:

a. Roztwór jest *obojętny*, jeżeli

$$pH = 7{,}0,$$

b. Roztwór jest *kwaśny*, jeżeli

$$pH < 7{,}0;$$

przy pH = od 0 do 3 roztwór jest mocno kwaśny,
przy pH = od 4 do 7 roztwór jest słabo kwaśny,

c. Roztwór jest *alkaliczny*, jeżeli

$$pH > 7{,}0;$$

przy pH = od 7 do 10 roztwór jest słabo alkaliczny,
przy pH = od 11 do 14 roztwór jest mocno alkaliczny.

4. Mieszaniny buforowe.

Słabe kwasy w słabym stopniu dysocjują w roztworze wodnym, t. j. dają stosunkowo nieznaczną ilość jonów wodorowych.

Sole słabych kwasów i mocnych zasad są prawie zupełnie zdysocjowane w roztworach wodnych.

Jeżeli do roztworu słabego kwasu naprz. kwasu octowego CH_3COOH dolać roztworu jego soli sodowej CH_3COONa, to przez wprowadzenie pewnej ilości jonów reszty kwasowej CH_3COO' dysocjacja kwasu octowego zostanie zmniejszona.

Rzeczywiście, stała dysocjacji kwasu

$$K = \frac{[H^{\cdot}] \times [CH_3\,COO']}{[CH_3\,COOH]}$$

przy zwiększeniu $[CH_3\,COO']$ pozostanie bez zmiany tylko wtedy, kiedy $[H^{\cdot}]$, t. j. dysocjacja kwasu zmniejszy się, przyczem zarazem powiększy się stężenie niezdysocjowanych cząsteczek kwasu $[CH_3\,COOH]$.

Równanie powyższe przedstawić można w sposób następujący:

$$[H^{\cdot}] = \frac{K\,[CH_3\,COOH]}{[CH_3\,COO']}$$

Dysocjacja kwasu w mieszaninie powyższej jest tak słaba, że stężenie niezdysocjowanych cząsteczek kwasu przyrównać można do ogólnego stężenia kwasu w roztworze; jony zaś reszty kwasowej CH_3COO' pochodzą prawie wyłącznie z mocno zdysocjowanej soli sodowej, którą ze swej strony uważać można za zupełnie zdysocjowaną, to też stężenie reszty kwasowej przyrównać można do stężenia soli sodowej. Zamiast poprzedniego wyrażenia otrzymujemy zatem nieco przybliżone równanie:

$$[H^\cdot] = K \frac{\text{stężenie kwasu}}{\text{stężenie soli}}$$ [1])

Równanie powyższe świadczy o tem, iż *w mieszaninie słabego kwasu z solą mocnej zasady tegoż kwasu stężenie jonów wodorowych* $[H^\cdot]$, *(a zatem i wartość pH) zależy wyłącznie od względnych ilości kwasu i soli* oraz od stałej dysocjacji kwasu i dla danego stosunku, stężenia kwasu do stężenia soli, jest wielkością stałą i wiadomą.

Mieszaniny powyższego rodzaju nazywają się *mieszaninami buforowemi* lub też *buforami* [2]). Mieszaniny buforowe posiadają własności następujące:

1. Przy rozcieńczeniu mieszaniny buforowej czystą wodą — stężenie jonów wodorowych tej mieszaniny nie zmienia się prawie wcale.

2. *pH* mieszanin buforowych niełatwo się zmienia pod wpływem zanieczyszczeń o charakterze kwaśnym lub alkalicznym; mieszaniny buforowe są pod tym względem bardziej „odporne", aniżeli roztwory, nie zawierające buforów.

3. Aczkolwiek *pH* mieszanin buforowych przy rozcieńczeniu czystą wodą nie zmienia się wyraźnie, jednak „odporność" mieszanin buforowych na zanieczyszczenia maleje przytem.

Sole słabych kwasów i mocnych zasad, czyli bufory, wchodzą między innemi w skład niecukrów produktów cukrowniczych. Im niższa jest czystość produktu cukrowniczego, t. j. im więcej niecukrów zawiera dany produkt, tem większa jest zawartość buforów w nim (odcieki, melas). Produkty o niższej czystości są zatem odporniejsze (do pewnej granicy) na działanie kwasów, aniżeli produkty o wyższej czystości. Rozcieńczenie wodą mniej wpływa na *pH* produktów o niższej czystości, a zatem przy oznaczeniach *pH*, może być prowadzone dalej, aniżeli dla produktów o wyższej czystości.

Produkty rafinerskie (ulepy rafinadowy i zabiałowy), jako produkty o wysokiej czystości, bardzo słabo są zbuforowane, *pH* tych produktów łatwo ulega zmianie pod wpływem kwasów i rozcieńczenia.

To też na warsztatach fabrycznych produkty o wyższej czystości wymagają bardziej ostrożnego i starannego wykonania procesów fabrycznych, jak naprzykład nawęglania, siarkowania, zagrzewania, gotowania i t. d., oraz ściślejszej kontroli, zwłaszcza kontroli stężenia jonów wodorowych, aniżeli produkty o czystości niższej. Dotyczy to również samego oznaczania *pH*, które dla produktów słabo zbuforowanych, t. j. o wysokiej czystości,

[1]) Przy wyprowadzeniu powyższego równania przyjęliśmy, iż sól jest zupełnie zdysocjowana w roztworze, t. j. stopień dysocjacji tej soli $\alpha = 1$, lecz mogą być przypadki, kiedy $\alpha < 1$, wtedy dokładniejszem będzie równanie:

$$[H^\cdot] = K \frac{\text{stężenie kwasu}}{\alpha \,.\, \text{stężenie soli}},$$

gdzie α oznacza stopień dysocjacji soli w roztworze o danem stężeniu.

[2]) Nazywają je jeszcze *regulatorami*, a także *tamponami* i *moderatoram*

winno być wykonywane z zachowaniem szeregu ostrożności (stopień rozcieńczenia, *pH* wody, którą produkt się rozcieńcza, i t. d.), — częstokroć zbytecznych przy oznaczaniu *pH* produktów o niższej czystości.

Z podstawowego wzoru dla mieszanin buforowych

$$[H^{\cdot}] = K \frac{\text{stężenie kwasu}}{\text{stężenie soli}}$$

wynika, iż, mieszając słaby kwas z solą mocnej zasady tegoż kwasu w określonych stosunkach ilościowych, otrzymać można mieszaniny buforowe o wiadomem *pH*. Zestawianie mieszanin buforowych nie jest bez znaczenia dla praktyki oznaczeń stężenia jonów wodorowych.

Dla przykładu rozpatrzymy przygotowanie jednej z najczęściej stosowanych (w laboratorjum) seryj mieszanin buforowych, a mianowicie serji fosforanowej Sörensen'a. Przygotowuje się 1/15 mol. roztwór $KH_2\,PO_4$ i 1/15 mol. roztwór $Na_2\,HPO_4\,.\,2\,H_2O$. W celu otrzymywania mieszanin buforowych o różnych wiadomych *pH*, miesza się odmierzone, podane w tablicy poniższej, ilości jednego i drugiego roztworu. *pH* otrzymanych mieszanin sprawdzić można zapomocą jednej ze znanych metod. Fosforan jednopotasowy KH_2PO_4 w danych mieszaninach odgrywa rolę słabego kwasu, zaś fosforan dwusodowy $Na_2HPO_4\,.\,2H_2O$ — soli mocnej zasady tegoż kwasu.

Fosforanowa serja mieszanin buforowych wg. Sörensen'a.

$^1/_{15}$ mol. $KH_2\,PO_4$ cm^3		$^1/_{15}$ mol. $Na_2\,HPO_4\,.\,2H_2O$ cm^3	*pH* w 18°
9,75	+	0,25	5,29
9,5	+	0,5	5,59
9,0	+	1,0	5,91
8,0	+	2,0	6,24
7,0	+	3,0	6,47
6,0	+	4,0	6,64
5,0	+	5,0	6,81
4,0	+	6,0	6,98
3,0	+	7,0	7,17
2,0	+	8,0	7,38
1,0	+	9,0	7,73
0,5	+	9,5	8,04

5. O znaczeniu *pH* dla warsztatu fabrycznego.

$^1/_{10}$ normalny roztwór kwasu solnego i $^1/_{10}$ normalny roztwór kwasu octowego zawierają jednakową liczbę cząsteczek w litrze, stężenie cząsteczkowe tych dwóch roztworów jest jednakowe. Przy mianowaniu jednakowych ilości jednego i drugiego kwasu w obecności fenoloftaleiny zużyjemy jednakowe ilości ługu sodowego.

Lecz kwas solny, jako mocny kwas, jest prawie zupełnie zdysocjowany, $^1/_{10}$ normalny roztwór zawiera znaczną ilość jonów wodoru, podczas gdy roztwór kwasu octowego, jako kwasu słabo zdysocjowanego, zawiera w porównaniu z kwasem solnym nieznaczną tylko ilość jonów wodoru. Jest zatem zasadnicza różnica pomiędzy $^1/_{10}$ normalnemi roztworami tych dwóch kwasów, polegająca na różnem stężeniu jonów wodoru w nich. Różnica ta uwidoczniona może być, naprzykład, przez porównanie szybkości inwersji sacharozy, która zachodzi przy działaniu jonów $H^{\cdot}$; inwersja sacharozy zachodzić będzie znacznie szybciej w obecności $^1/_{10}$ normalnego kwasu solnego, aniżeli $^1/_{10}$ normalnego kwasu octowego.

Z powyższego wynika, że kwasowość lub zasadowość roztworu, oznaczona przez zwykłe mianowanie, nie może być miarą rzeczywistej, aktualnej kwasowości lub zasadowości tego roztworu. Przez mianowanie oznacza się tylko ilość gramo-równoważników kwasu lub zasady, znajdujących się w roztworze, czyli stężenie równoważnikowe. Aktualna[1]) czyli rzeczywista kwasowość lub zasadowość roztworu wywołana jest wyłącznie przez zdysocjowane cząsteczki kwasu lub zasady; miarą aktualnej kwasowości lub zasadowości jest zatem stężenie jonów $H^{\cdot}$ lub OH'. Kwasowość niezdysocjowanych cząsteczek kwasu stanowi utajoną kwasowość roztworu. Suma kwasowości aktualnej i utajonej równą jest kwasowości, oznaczonej przez zwykłe mianowanie, czyli tak zwanej kwasowości potencjalnej. Dla kwasu, zupełnie zdysocjowanego w roztworze wodnym, kwasowość aktualna równą jest kwasowości potencjalnej, utajona zaś kwasowość równą jest zeru.

Aktualna kwasowość lub zasadowość może być oznaczona zapomocą dwóch metod zasadniczych: metody wskaźnikowej (kolorymetrycznej) i metody potencjometrycznej (elektrometrycznej).

Zasady, względnie kwasy, zawarte w produktach cukrowniczych, również są zdysocjowane w mniejszym lub większym stopniu. Dwa produkty cukrownicze o jednakowej alkaliczności, oznaczonej przez mianowanie, t. j. o jednakowem równoważnikowem stężeniu zasad, mogą jednak posiadać różne aktualne alkaliczności, czyli różne stężenia jonów OH'. Miarodajną dla procesów fabrycznych jest tylko jonowa, aktualna alkaliczność soków i od tej alkaliczności w znacznym stopniu zależy przebieg szeregu procesów, jak naprzykład strącanie niecukrów podczas saturacji, rozkład cukru na wyparce i w warnikach, w rafinerji — powstawanie inwertu i t. d. Przy prowadzeniu procesów fabrycznych, jak naprzykład, przy końcowej saturacji soków rzadkich, siarkowaniu soków gęstych, — kierować się należy aktualną, jonową alkalicznością soków, czyli wielkością *pH*.

Dla każdego procesu fabrycznego, uzależnionego od stężenia jonów $H^{\cdot}$ lub OH', egzystują pewne granice optymalnych wartości *pH*. Jako przykład pozwalamy sobie podać zestawienie wartości *pH* dla różnych soków naszych fabryk, zapożyczone z prac Prof. K. Smoleńskiego, oraz zestawienie O. Wohryzek'a[2]).

[1]) Według naszego zdania, rzeczywistą, jonową kwasowość lepiej jest nazywać „aktywną", a nie „aktualną". Używamy określenia „aktualna kwasowość" ze względu na to, iż określenie to utarło się w literaturze powszechnej.

[2]) Dr. O. Wohryzek. Chemie der Zuckerindustrie, S. 358, Verl. J. Springer, 1928.

Wartości pH przy przerobie buraków cukrowych.

	Dane Prof. K. Smoleńskiego	Dane O· Wohryzek'a
	pH	*pH*
Sok I saturacji (0,08—0,12%*CaO*) . .	—	10,8—11,2
,, ,, ,, (0,06—0,08%*CaO*) . .	10,9—11,1	—
Sok II saturacji	9,3— 9,6	9,2— 9,4
Sok gęsty	9,3	8,5
Sok siarkowany.	8,8	8,3—8,6
Odczyn, obojętny na fenoloftaleinę. .	8,3—8,4	
Sok, wyciśnięty z buraka	6,15—6,20	6,2—6,4
Sok dyfuzyjny	6,10—6,15	—

STRESZCZENIE.

Artykuł zawiera treściwy wykład nauki o *pH* i poucza: 1) o dysocjacji elektrolitycznej, 2) o stężeniu jonów w roztworach, 3) o stałej dysocjacji wody i jej znaczeniu, 4) o mieszaninach buforowych i 5) o znaczeniu *pH* dla warsztatu fabrycznego.

M. WERKENTHIN.

La valeur pH.

Résumé.

L'article contient des connaissances brèves de la valeur pH et les principes 1) de la dissociation électrolytique, 2) de la concentration des solutions en ions, 3) de la constante de la dissociation électrolytique de l'eau et de son importance, 4) des solutions-tampons, 5) de l'importance du pH pour la fabrication.

L I T E R A T U R A.

1) Dr L. Michaelis. Die Wasserstoffionenkonzentration. Teil I. Die theoretischen Grundlagen. Verl. J. Springer.

2) Dr. L. Michaelis. Praktikum der physikalischen Chemie. Verl. J. Springer.

3) Dr. E. Mislowitzer. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten. Verl. J. Springer.

4) Dr. I. M. Kolthoff. Der Gebrauch von Farbenindikatoren. Verl. J. Springer.

5) Prof. Dr. J. K. Parnas. Chemja fizjologiczna. Część I. Wyd. E. Wende.

6) Prof. I. Kucharenko i Inż. B. Sawinow. Metody oznaczania stężenia jonów wodorowych oraz ich zastosowanie w przemyśle cukrowniczym. Kijów. 1928.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Wrzesień, 1930 r.

XLIII

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Napięcia powierzchniowe produktów cukrowniczych.*)

W badaniach, wykonanych przez nas wspólnie z p. M. Werkenthin w latach 1926—28 [1]), udowodniliśmy, że oznaczanie napięcia powierzchniowego statycznego (tensiometrem du Noüy) może posiadać wartość dla oceny produktów cukrowniczych o najwyższej czystości, a więc dla oceny cukrów białych i produktów rafinerskich.

W ostatnich paru latach powracaliśmy często do tego tematu. Oznaczyliśmy np. wspólnie z p. M. Werkenthin w 1928 r., *napięcie powierzchniowe* roztworów kilkudziesięciu *polskich cukrów białych*, zarówno zwykłych jako też rafinowanych. Znaleźliśmy wtedy:

Napięcia powierzchniowe σ_w roztworów cukrów białych.

Kryształy	Żółte	Żółtawe	Białe	Przeciętne
Grube	81,5	79,4	82,8	81,2
Średnie	78,6	80,0	81,2	79,9
Drobne	78,5	81,4	78,9	79,7
Przeciętne	*79,4*	*80,3*	*80,9*	**80,26**

*) Gaz. Cukr., **69**, 1931 r., str. 487.

[1]) Prof. K. Smoleński i inż. M. Werkenthinówna. Oznaczanie napięcia powierzchniowego cieczy, Gaz. Cukr., **62**, 1928 r., str. 405; Napięcia powierzchniowe roztworów wodnych chemicznie czystej sacharozy, Gaz. Cukr., **62**, 1928 r., str. 529, Napięcia powierzchniowe soków i produktów w cukrowniach i rafinerjach, Gaz. Cukr., **62**, 1928 r., str. 777.

Wyraźnej ogólnej zależności σ od wielkości kryształu i jego zabarwienia, ocenionego „na oko", nie wykryliśmy. Granice napięć dla poszczególnych cukrów wynosiły: od 75,3 do 85,7, przyczem najniższe napięcie posiadał cukier brzydki, szaro-żółty, zaś najwyższe — cukier ładny i biały.

Dla kryształów rafinowanych znaleźliśmy σ_w w granicach 92,2 — 95,4. Dla rafinady: 99,0 — 103,0, niższe cyfry dotyczą kostki prasowanej, wyższe — wyborowej rafinady w głowach.

Oznaczyliśmy też wtedy zależność napięcia powierzchniowego — roztworów zwykłych cukrów białych od stężenia c cukru. Wyniki dla jednego z cukrów podajemy w tablicy I i na rys. 78.

TABLICA I.

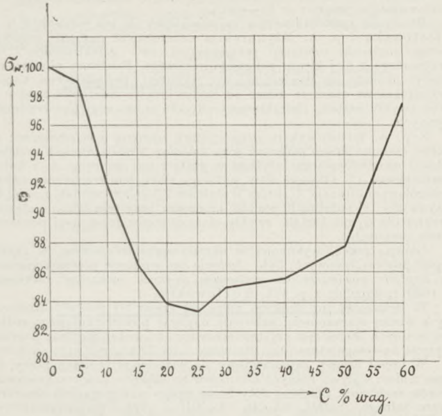
Zależność napięcia powierzchniowego σ roztworów cukru białego od stężenia c.

Stężenie c% wagow.	Napięcie σ *dyn/cm*	Napięcie wzgl. σ_w%
0	73,00	100,0
5	72,27	99,0
10	67,20	92,05
15	63,17	86,50
20	61,27	83,90
25	60,87	83,30
30	62,11	85,0
40	62,50	85,5
50	64,07	87,7
60	71,44	97,4

Z danych tych widzimy, że σ_w początkowo ze wzrostem stężenia — spada, aż do stężenia ok. 25%, kiedy σ_w osiąga minimum, poczem przy dalszym wzroście stężenia — napięcie stopniowo wzrasta.

Wykonaliśmy też wtedy dużo pomiarów, których celem było przekonanie się, jaki jest potrzebny czas, ażeby otrzymać statyczne napięcie powierzchniowe roztworu cukru białego. Staraliśmy się uchwycić zależność potrzebnego czasu od stężenia roztworu i od jakości cukru. Z doświadczeń tych wynikło, że dla roztworu o 25% wagowych (stężenie, przyjęte przez nas do oznaczeń napięcia) dla wszystkich prawie cukrów białych (zwykłych) wystarczający jest czas stania roztworu w naczyńku pomiarowem równy 30 *minutom*.

Dla roztworów chemicznie czystej sacharozy (jak to w swoim czasie udowodniliśmy z p. M. Werkenthin) napięcie powierzchniowe stopniowo wzrasta wraz ze wzrostem stężenia.



Rys. 78. Zależność względnego napięcia powierzchniowego σ_w roztworów cukru białego od stężenia (c).

W pracy wykonanej ostatnio wspólnie z p. Wł. Kozłowskim[1]) oznaczyliśmy jeszcze ściślej *zależność σ_w roztworów chemicznie czystej sacharozy od stężenia;* w granicach stężeń od 0 do 60% (wagowych) wykres tej zależności daje linję prawie prostą, i samą zależność w temperaturze 20° można wyrazić wzorem:

$$\sigma_c = 73{,}0 + 0{,}089\ c\ [dyn/cm] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

gdzie *c* jest stężeniem sacharozy, wyrażonem w %% wagowych.

W tejże pracy oznaczyliśmy wielkość *poprawki na temperaturę* przy użyciu tensiometru du Noüy. Dla wzoru:

$$\sigma_t = \sigma_0 - \Delta\sigma\ (t - t_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

znaleźliśmy przy $t_0 = 20°$,

dla wody: $\Delta\sigma = 0{,}15$ *dyn/cm*, 1°,

dla 22,6% roztworu sacharozy: $\Delta\sigma = 0{,}13$ *dyn/cm*, 1°.

[1]) Gaz. cukr. **67**, 1930 r., str. 669. oraz Prace niniejsze XLIV.

Zależność napięcia od stężenia produktu oznaczyliśmy też wspólnie z p. A. Brodowskim *dla roztworów melasu*. Znaleźliśmy tu zależność podobną, jak dla cukrów białych, lecz minimum napięcia przypada na nieco wyższe stężenie: $c = 45 — 50\%$.

W okresie sprawozdawczym zajmowaliśmy się też wspólnie z p. W. Włostowską i p. A. Młynarskim oznaczeniem *napięcia powierzchniowego roztworów substancji peklynowej* (t. zw. „galakturonidu") oraz otrzymanego z niej kwasu poligalakturonowego. Roztwory obydwu substancyj okazały się powierzchniowo czynnemi, posiadającemi napięcie powierzchniowe znacznie niższe od wody; krzywa zależności σ od c posiada zwykły kształt, charakterystyczny dla substancyj powierzchniowo czynnych.

Z p. A. Brodowskim oznaczyliśmy *napięcia powierzchniowe roztworów wodnych dwóch głównych grup koloidów, wyodrębnionych z melasu:* koloidu nieodwracalnego (użytego w postaci soli sodowej) A_3 i koloidu odwracalnego C_4. Obydwa dały roztwory silnie powierzchniowo czynne, szczególniej substancja A_3, która w stężeniu 2,5 *gr*/100 *cm*³ dała $\sigma_w = 52,4\%$; krzywa dla tej substancji posiada minimum przy tem właśnie stężeniu. Krzywa dla C_4 ma kształt, zwykły dla roztworów substancyj powierzchniowo czynnych[1]).

Główną pracą, wykonaną w okresie sprawozdawczym, w zakresie napięć powierzchniowych, było „*badanie nad wpływem pewnych niecukrów na napięcie powierzchniowe roztworów wodnych sacharozy*", wykonane w 1930 r. wspólnie z p. Wł. Kozłowskim.

W ogłoszonej już drukiem pierwszej części tej pracy[2]), oznaczyliśmy z wielką starannością: zależność napięcia powierzchniowego roztworów wodnych chemicznie czystej sacharozy od jej stężenia oraz poprawkę napięcia na temperaturę ($\Delta\sigma$), dla wody i dla 22,6% roztworu sacharozy.

W części drugiej zajmowaliśmy się właściwym tematem pracy, t. j. oznaczeniem wpływu różnych niecukrów na napięcie powierzchniowe roztworów sacharozy. Zbadano dotychczas wpływ następujących niecukrów: kwasu solnego, $NaOH$, Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$, NH_3, trójmetyloaminy — $N(CH_3)_3$, kwasu octowego, octanu potasu, kwaśnego octanu potasu, octanu wapnia, kwasu masłowego i maślanu potasu. Otrzymanie wiarygodnych wyników wymagało: a) posiadania chemicznie czystej sacharozy, niezawierającej zupełnie związków powierzchniowo czynnych; przyrządzaliśmy ją sami według metody C. L. C.; b) posiadania chemicznie czystych substancyj, stosowanych jako niecukry; niektóre z nich (np. kwas octowy) posiadaliśmy gotowe, inne—poddawaliśmy stosownemu oczyszczaniu (np. przekrystalizowaniu) lub też przyrządzaliśmy sami; c) bardzo starannego i zawsze jednakowego sposobu wykonania pomiarów, z przedłużeniem czasu pomiaru aż do osiągnięcia stałego statycznego napięcia.

Metodykę oznaczania wpływu niecukrów na napięcie powierzchniowe roztworów sacharozy przyjęto następującą.

Oznaczano przedewszystkiem napięcie powierzchniowe czysto wodnych roztworów danego niecukru w kilku stężeniach, zwykle od 0 aż do 2,0 *mol/l*, powtarzając kilkakrotnie każdą serję pomiarów. Następnie oznaczano napięcia roztworów niecukru o tych samych stężeniach w roztworze sacharozy o stężeniu 22,6% wagowych (25 *gr*/100 *cm*³). Wyniki ujmowano w wykresy i tablice.

[1]) Patrz str. 424 (Tabl. III) i str. 425 (Rys. 70) niniejszych Prac.
[2]) Gaz. Cukr., **67**, 1930 r., str. 669 oraz Prace niniejsze XLIV.

W tablicach podawano: stężenie niecukru c w *mol/l*: σ_1 — napięcie powierzchniowe roztworów czysto wodnych danego niecukru w *dyn/cm*; σ_2 — napięcie roztworów niecukru w 22,6% roztworze sacharozy w *dyn/cm*; σ_{w_1} i σ_{w_2} — odpowiednie napięcia względne w %-ach napięcia wody. Dla przykładu podajemy całkowite tablice (II i III) dla kwasu octowego i kwasu masłowego.

TABLICA II.

Napięcia powierzchniowe roztworów kwasu octowego.

stęż. *c mol/l*	σ	σ_2	σ_{w1}	σ_{w2}	Δ
0	73,00	75,10	100,0	102,9	—
0,1	71,35	72,60	98,6	99,5	—2,0
0,2	69,25	69,95	94,9	95,9	—1,9
0,5	65,35	65,85	89,5	90,2	—2,2
1,0	61,20	61,05	83,9	83,6	—3,2
2,0	55,50	54,80	76,0	75,1	—3,8

TABLICA III.

Napięcia powierzchniowe roztworów kwasu masłowego.

Stężenie *c mol/l*	σ_1	σ_2	σ_{w1}	σ_{w2}	Δ
0	73,00	75,10	100,0	102,9	—
0,05	—	65,20	—	89,3	—2,6
0,10	59,25	58,55	81,2	80,2	—3,9
0,20	53,30	52,30	73,0	71,6	—4,3
0,50	43,50	41,10	56,9	56,3	—3,5
1,00	35,70	33,45	48,9	45,8	—6,0
2,00	31,30	—	42,9	—	—

Znaczenie symbolu Δ, umieszczonego w ostatniej rubryce tablic, wytłumaczone będzie nieco dalej.

Teraz zaś podamy dane, dotyczące wpływu poszczególnych niecukrów.

1) *Napięcie powierzchniowe roztworów* $NaOH$, Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$, NH_3, $N(CH_3)_3$.

NaOH. Według danych literatury [1]) roztwory wodne $NaOH$ posiadają napięcie nieco wyższe od wody, stopniowo wzrastające wraz ze wzrostem stężenia.

Otrzymanie $NaOH$ dostatecznie czystego okazało się rzeczą dość trudną. Najlepsze rezultaty dało oczyszczenie, polegające na częściowem rozpuszczeniu (w wodzie) pałeczek bardzo czystego sprzedażnego $NaOH$

[1]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 1923, 5 wyd., I, str. 238.

i użyciu pozostałości do przygotowania potrzebnych roztworów. Roztwory przygotowane z takiego *NaOH* dały następujące napięcia względne σ_w, dla stężeń: 0,5 resp. 1,0 *mol/l:*

Stężenie:	0,0	0,5*mol/l*	1,0*mol/l*
Czysto wodny roztwór, σ_{w_1}	100	100,8	101,6
Roztwór sacharozy σ_{w_2}, ...	102,2	103,0	103,3

Krzywe zależności σ_{w_1} i σ_{w_2} od *c* idą prawie równolegle. Przed wykonaniem tych pomiarów, można było przypuszczać, że obecność sacharozy wpłynie wybitnie na zmianę napięcia roztworów *NaOH* na skutek utworzenia między niemi związku chemicznego (cukrzanu). Doświadczenie, jak widzimy, nie potwierdza tego przypuszczenia: mamy raczej sumowanie się wpływu *NaOH* i sacharozy.

Na_2CO_3. Używana przez nas chemicznie czysta soda dała w czysto wodnych roztworach napięcia nieco niższe, niż podane w literaturze. Wpływ sody na napięcie powierzchniowe roztworów sacharozy (aż do stężenia 1,0 *mol/l*) okazał się nieznacznym.

$Ca(OH)_2$ w stężeniu ok. 0,12 *mol/l*, odpowiadającem alkaliczności fenoloftaleinowej ok. 0,67 *gr* CaO/100 cm^3, nie wywiera wyraźnego wpływu na napięcie roztworu sacharozy.

NH_3 w czysto wodnych roztworach o stężeniach 0,1 do 2,0 *mol/l* dał napięcia powierzchniowe nieco niższe od napięcia wody: dla $c =$ $= 2,0$ *mol/l* — $\sigma_{w_1} = 95,6\%$. Dla roztworów sacharozy następuje również obniżenie napięcia. Krzywe σ_{w_1} i σ_{w_2} są prawie równoległe.

Trójmetyloamina, $N(CH_3)_3$ daje w wodnych roztworach b. znaczne obniżenie napięcia, tak że roztwór wodny o c — 2,0 *mol/l* posiada $\sigma_w =$ $= 58,4\%$. W roztworze sacharozy następuje również silne obniżenie napięcia.

2) *Napięcie powierzchniowe roztworów kwasu octowego i jego soli.*

Kwas octowy dał w roztworach czysto wodnych znaczne obniżenie napięcia powierzchniowego (porównaj wyżej tablicę II); krzywa zależności σ od *c* zgodna jest z danemi literatury. Dla roztworów sacharozy następuje również znaczne obniżenie napięcia.

Octan potasu i *octan wapnia* dają w stężeniach 0,1 — 2,0 *mol/l* nieznaczne podwyższenie napięcia powierzchniowego zarówno wody jak roztworu sacharozy. Dla stężenia $c = 1,0$ *mol/l* mamy dla czysto wodnego roztworu $\sigma_w =$ ok. 102%, dla roztworu sacharozy — ok. 103%.

Kwaśny octan potasu (mieszanina równoważnikowa kwasu octowego i octanu potasu) dał takie samo obniżenie napięcia jak zawarty w roztworze kwas octowy.

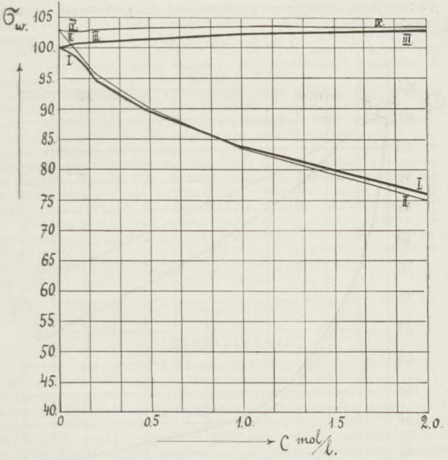
3) *Napięcie powierzchniowe roztworów kwasu masłowego (normalnego) i maślanu potasowego.*

Kwas masłowy, zgodnie z danemi literatury, okazał się substancją silnie powierzchniowo czynną, obniżającą napięcie powierzchniowe zarówno wody jak roztworu sacharozy w stopniu daleko silniejszym, aniżeli kwas octowy (porównaj tablice II i III oraz rysunki 79 i 80).

Maślan potasu obniża również napięcie powierzchniowe wody i roztworu sacharozy, lecz w stopniu znacznie słabszym, aniżeli sam kwas masłowy. Np. dla $c = 1,0$ *mol/l* σ_w czysto wodnego roztworu, wynosi: dla kwasu masłowego — 48,9%, a dla maślanu potasu — 77,8%.

Sumując otrzymane dotychczas wyniki, dochodzimy do następujących *wniosków:*

1) Wpływ zbadanych niecukrów (głównych zasad, kilku kwasów organicznych i ich soli potasowych) na napięcie powierzchniowe roztworów wodnych sacharozy okazał się, naogół biorąc, taki sam, jak wpływ tych niecukrów na napięcie powierzchniowe wody, t. j. niecukry, obniżające napięcie powierzchniowe wody, obniżają napięcie powierzchniowe roztworów sacharozy i naodwrót niecukry, podwyższające napięcie powierzchniowe wody, podwyższają napięcie powierzchniowe roztworów sacharozy.



Rys. 79. Zależność napięcia powierzchniowego (σ_w) roztworów kwasu octowego i octanu potasu od stężenia (c). Krzywa I-I — Kwas octowy w czysto wodnym roztworze. Krzywa II-II — Kwas octowy w 22,6% roztworze sacharozy. Krzywa III-III — Octan potasu w czysto wodnym roztworze. Krzywa IV-IV — Octan potasu w 22,6% roztworze sacharozy.

2) Wpływ niecukrów na napięcie powierzchniowe roztworów sacharozy nie jest jednak własnością ściśle addytywną. Oznaczając sumaryczny wpływ niecukru i sacharozy na napięcie powierzchniowe wody przez $\Delta\sigma$, możemy tę wielkość obliczyć ze wzotu:

$$\Delta\sigma = \Delta\,\sigma_n + \Delta\sigma_s + \Delta \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (3)$$

We wzorze tym:

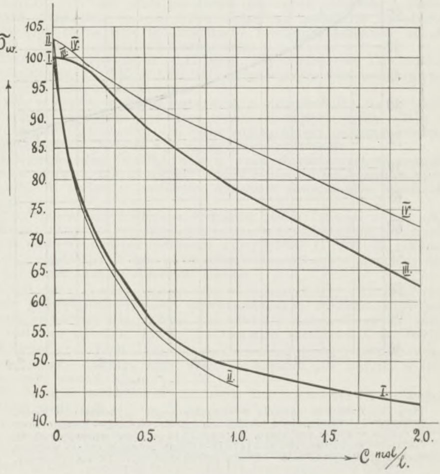
$\Delta\sigma$ jest różnicą: napięcie powierzchniowe roztworu sacharozy z dodaniem niecukru mniej napięcie powierzchniowe wody;

$\Delta\sigma_n$ jest wpływem niecukru na napięcie powierzchniowe wody, t. j. różnicą: napięcie powierzchniowe roztworu niecukru w wodzie mniej napięcie wody;

$\Delta\sigma_s$ jest wpływem sacharozy na napięcie powierzchniowe wody, t. j. różnicą: napięcie powierzchniowe roztworu sacharozy w wodzie mniej napięcie wody;

Δ — uchylenie od prawa addytywności, t. j. różnica: $\Delta\sigma$ mniej $(\Delta\sigma_n + \Delta\sigma_s)$:

$$\Delta = \Delta\sigma - (\Delta\sigma_n + \Delta\sigma_s) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$



Rys. 80. Zależność napięcia powierzchniowego (σ_w) roztworów kwasu masłowego i maślanu potasu od stężenia (c) Krzywa I-I — kwas masłowy w czysto wodnym roztworze. Krzywa II-II — kwas masłowy w 22,6% roztworze sacharozy. Krzywa III-III — maślan potasu w czysto wodnym roztworze. Krzywa IV-IV — maślan potasu w 22,6% roztworze sacharozy.

Wszystkie wielkości wyrażamy w % od napięcia wody.

Naprzykład, dla roztworów kwasu masłowego o stężeniu $c = 1{,}0$ *mol/l* mamy (z tablicy III):

$$\Delta\sigma = 45{,}8 - 100{,}0 = -54{,}2\%;$$
$$\Delta\sigma_n = 49{,}9 - 100{,}0 = -51{,}2\%;$$
$$\Delta\sigma_s = 102{,}9 - 100{,}0 = +\ 2{,}9\%;$$
$$\Delta = -54{,}2 - (-51{,}1 + 2{,}9) = -6{,}0\%.$$

Poprawka Δ dla wszystkich zbadanych niecukrów (za wyjątkiem większych stężeń maślanu potasowego) jest **ujemną**, przyczem dla niecukrów podwyższających napięcie wody ($NaOH$, Na_2CO_3, octan potasu) poprawka jest bardzo nieznaczna: od 0,0 do —2,0; zaś dla niecukrów powierzchniowo czynnych, silnie obniżających napięcie powierzchniowe wody (kwas octowy, kwas masłowy, trójmetyloamina), poprawka Δ jest większa, wynosząc np. od —2,5 do — 6,0%.

Zauważyć tu trzeba, że wszystkie nasze pomiary dają napięcia powierzchniowe statyczne, oznaczone po upływie dostatecznie długiego czasu, potrzebnego do ustalenia się napięcia. Przy wykonywaniu pomiarów zauważyliśmy dla roztworów niektórych substancyj, zarówno czysto wodnych jak w obecności sacharozy, wzrost napięcia w czasie, przyczem czas potrzebny do osiągnięcia stałego napięcia był tem większy im bardziej stężony był roztwór substancji. Zjawisko wzrostu napięcia w czasie wystąpiło np. wyraźnie dla roztworów: $NaOH$, Na_2CO_3, maślanu potasowego; nie wystąpiło zaś np. dla roztworów kwasu octowego.

Badania nasze nad napięciem powierzchniowem cukrów białych i produktów rafinerskich znalazły w ostatnich latach dalsze rozwinięcie, uzupełnienie i potwierdzenie w kilku pięknych pracach, wyróżniających się naukowem pogłębieniem tematu, a ogłoszonych drukiem przez głównego chemika cukrowni i rafinerji Dobrzelińskiej p. Al. Szymańskiego[1]).

STRESZCZENIE.

Podane jest krótkie sprawozdanie z badań wykonanych przez C.L.C. i przez Zakład Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej w zakresie napięć powierzchniowych produktów cukrowniczych. Oznaczone zostały napięcia powierzchniowe kilkudziesięciu polskich cukrów białych; przeciętna dla tych cukrów wyniosła: $\sigma_w = 80{,}3\%$ (w stosunku do napięcia wody); kryształy rafinowane miały napięcia 92,2—95,4; rafinady — 99,0—103,0. Tablica I i Rys. 78 podają zależność: napięcia σ od stężenia c dla zwykłych cukrów białych; krzywa posiada minimum dla $c = 25\%$.

Oznaczona została ściśle zależność napięcia powierzchniowego od stężenia dla chemicznie czystej sacharozy (patrz „Prace" niniejsze, XLIV)

---

[1]) Al. Szymański. Napięcie powierzchniowe cieczy i jego pomiar tensiometrem du Noüy. Gaz. Cukr. **64**, 1929 r., str. 685 oraz Prace niniejsze XLV.

Aleksander Szymański. Pomiary porównawcze napięcia powierzchniowego produktów rafinerskich". Gaz. Cukr. **64**, 1929 r., str. 573 oraz Prace niniejsze XLVI.

Al. Szymański, O zabarwieniu i napięciu powierzchniowem kryształów konsumcyjnych. Gaz. Cukr. **67**, 1930 r. str. 305 oraz Prace niniejsze XLVII.

oraz wielkość poprawki na temperaturę. Oznaczono zależność napięcia od stężenia dla melasu. Oznaczono napięcia roztworów substancji pektynowej („galakturonidu") i kwasu poligalakturonowego. Oznaczono napięcia roztworów koloidów, wyodrębnionych z melasu.

Dalej podane jest obszerniejsze sprawozdanie z badania nad *wpływem pewnych niecukrów na napięcia powierzchniowe roztworów sacharozy*. Zbadano wpływ: HCl, $NaOH$, Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$, NH_3, $N(CH_3)_3$, kwasu octowego, octanu potasu, kwaśnego octanu potasu, octanu wapnia, kwasu masłowego i maślanu potasu. Oznaczano napięcia: czysto wodnych roztworów danego niecukru (σ_1 i σ_{w1}) ,dla kilku stężeń od 0 do 2,0 *mol/l*, oraz roztworów niecukru w roztworze chemicznie czystej sacharozy (σ_2 i σ_{w2}) o stężeniu 25 *gr*/100 cm^3. Tablica II i Rys. 79 podają wyniki dla kwasu octowego i octanu potasu; Tablica III i Rys. 80 — dla kwasu masłowego i maślanu potasu. Ogólny wniosek z wykonanych pomiarów jest ten, że wpływ niecukrów na napięcie powierzchniowe roztworów sacharozy nie jest własnością ściśle addytywną. Sumaryczny wpływ niecukru i sacharozy na napięcie powierzchniowe wody wyraża się wzorem:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_n + \Delta\sigma_s + \Delta,$$

w którym $\Delta\sigma_n$ wyraża wpływ niecukru, $\Delta\sigma_s$ — wpływ sacharozy, Δ — uchylenie od prawa addytywności. Różnica Δ dla zbadanych niecukrów jest wielkością ujemną, t. j. znalezione napięcia są niższe, aniżeli wypadałoby z sumowania wpływu niecukru i sacharozy.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

Les tensions superficielles des produits de sucrerie.

Résumé.

On donne un bref compte-rendu des recherches sur les tensions superficielles des produits de sucrerie, exécutées par le Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise et par le Laboratoire de la Faculté de la Technologie des Hydrates de Carbone de l'Ecole Polytechnique à Varsovie. On détermina les tensions superficielles de plusieurs dizaines de sucres blancs produits en Pologne; la valeur moyenne pour ces sucres était σ_w = *80,3 % (rapportée à la tension superficielle de l'eau); les sucres raffinés cristallins avait une tension superficielle de 92,2 à 95,4; les sucres raffinés (pains de sucre) — de 99,0 à 103,0. La Table I et la Figure 72 montrent la dépendance entre la tension superficielle* σ *et la concentration c des solutions de sucres blancs ordinaires; la courbe possède un minimum pour la concentration de* $c = 25\%$.

On établit la dépendance précise entre la tension superficielle et la concentration des solutions du sacharose pur (le présent „Recueil" XLIV) et la valeur de la correction de température. On détermina la dépendance entre la tension superficielle et la concentration pour des solutions de mélasse. On effectua la mesure de la tension superficielle pour des solutions d'une substance pectique (le „galacturonide") et de l'acide polygalacturonique. On détermina les tensions superficielles pour des solutions des colloïdes extraits de la mélasse.

On donne ensuite un rapport plus détaillé des recherches sur l'influence exercée par certains non-sucres sur la tension superficielle des solutions de saccharose. On étudia l'effet du HCl, NaOH, Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$, NH_3, $N(CH_3)_3$, de l'acide acétique, de l'acétate de potassium, de l'acétate de calcium, de l'acide butyrique, du butyrate de potassium. On exécula la mesure des tensions superficielles: 1° pour des solutions aqueuses du donné non-sucre (σ_1 et σ_{w_1}) à plusieurs concentrations, de 0 à 2,0 molécules-grammes par litre, et 2° pour des solutions du non-sucre dissous dans une solution de saccharose pur (σ_2 et σ_{w_2}) ayant une concentration de 25 gr dans 100 cm³. La Table II et la Figure 79 représentent les résultats de ces mesures pour l'acide acétique et l'acétate de potassium; la Table III et la Figure 80 — pour l'acide butyrique et le bytyrate de potassium. La conclusion générale qu'on peut tirer des mesures exécutées est celle, que l'influence des non-sucres sur la tension superficielle des solutions de saccharose n'est pas une propriété strictement additive. L'effet sommaire du non-sucre et du saccharose sur la tension superficielle de l'eau peut être exprimé par la formule:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_n + \Delta\sigma_s + \Delta,$$

dans laquelle $\Delta\sigma_n$ est l'effet du non-sucre, $\Delta\sigma_s$ — l'effet du saccharose, Δ — l'écartement de la loi d'addition. Pour les non-sucres étudiés la différence Δ est une valeur négative, c'est à dire les tensions superficielles trouvées sont inférieures aux tensions superficielles calculées par l'addition de l'effet du non-sucre et du saccharose.

XLIV

Prof. K. SMOLEŃSKI i WŁ. KOZŁOWSKI.

O napięciu powierzchniowem roztworów wodnych sacharozy.*)

Przystępując do badania wpływu różnych czynników na napięcie powierzchniowe wodnych roztworów chemicznie czystej sacharozy, w pierwszym rzędzie oznaczyliśmy *zależność napięcia od stężenia*. Chodziło nam tu głównie o sprawdzenie dotychczasowych wyników, podanych w pracach różnych autorów, którzy zajmowali się tą sprawą.

Z prac poprzednich[1]), zwłaszcza z pracy prof. K. Smoleńskiego i inż. M. Werkenthin[2]) wiemy, że roztwory wodne chemicznie czystej sacharozy są powierzchniowo nieczynne, a napięcia ich są wyższe od napięcia powierzchniowego wody. Niniejsza praca potwierdza wyniki poprzednich autorów oraz daje dokładniejszy obraz zależności napięcia powierzchniowego od stężenia.

Do wszystkich naszych pomiarów używaliśmy sacharozy, przygotowanej przez nas z najlepszej rafinady, według metody C. L. C., która jest zbliżoną do opracowanej dawniej przez Staněk'a[3]). W pracy stosowaliśmy t. zw. „nowy" tensiometr du Noüy, posługując się „nową" metodą[4]).

*) Gaz. Cukr., **67**, 1930 r., str. 669.

[1]) K. R. Lindfors: Sucrerie Belge t. **14**, s. III; Honig: Intern. Sugar Journal t. **28,** s. 302 i Sucrerie Belge t. **46**, s. 86; Sazawský: Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. t. **50**, s. 378 i 423; Albritton i P. M. Hortou: Sucrerie Belge t. **46**, s. 342.

[2]) Gaz. Cukr., **62**, 1928 r., str. 529.

[3]) Gaz. Cukr., **62**, 1928 r., str. 529 i Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. t. **45**, s. 421.

[4]) Gaz. Cukr., **62**, 1928 r., str. 405 i dalsze.

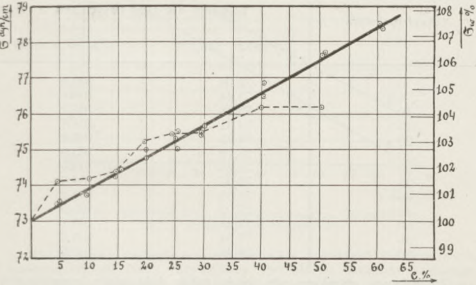
Musimy jednakże nadmienić, że wprowadziliśmy pewną modyfikację, mianowicie nie uwzględnialiśmy ciężaru kropel, pozostających na kółeczku pomiarowem. Zmianę tę, która wpływa jedynie na zwiększenie napięcia bezwzględnego, nie zmieniając napięcia względem wody, wprowadziliśmy w celu ułatwienia pomiarów. Pozostające na kółeczku niejednakowe ilości kropel cieczy zmuszają do każdorazowego regulowania dźwigni przyrządu. Wykonanie kilku pomiarów ściśle „nową" metodą, pozwoliło nam na znalezienie poprawki i sprowadzenie wszystkich wyników do „nowej" metody, dającej napięcie powierzchniowe wody destylowanej, w 20° C., równe 73 *dyn/cm*.

Dla przykładu przytaczamy następujące wyniki:

Pomiar bez uwzględnienia ciężaru kropel:

24,9% roztwór sacharozy $\sigma_1 = 76{,}45$ *dyn/cm*
woda . . . . . . $\sigma_1' = 74{,}25$ „

$$\sigma_w = \frac{76{,}45}{74{,}25} \times 100 = \mathbf{102{,}96}.$$



Rys. 81. Zależność napięcia powierzchniowego (σ względnie σ_w) roztworów sacharozy od stężenia.

Pomiar ściśle „nową" metodą:

24,9% roztwór sacharozy $\sigma = 75{,}15$ *dyn/cm*
woda . . . . . $\sigma' = 73{,}00$ „

$$\sigma_w = \frac{75{,}15}{73{,}00} \times 100 = \mathbf{102{,}94}.$$

Na podstawie tych pomiarów, uzupełnionych przez kilka innych przy różnych stężeniach sacharozy, znaleziono poprawkę $\sigma_1 - \sigma =$ ok. 1,3 *dyn/cm*.

Wszystkie pomiary były robione w temperaturze pokojowej, która wahała się około 20°, by więc można było otrzymać dane porównawcze, musieliśmy wyniki sprowadzić do przyjętej ogólnie temperatury 20°. Przeliczeń dokonaliśmy na podstawie znalezionego przez nas *spółczynnika temperaturowego* (γ) (p. rozdział 2).

1. Zależność napięcia od stężenia.

Wykonaliśmy szereg pomiarów napięcia powierzchniowego roztworów wodnych sacharozy, począwszy od stężenia 5% do 60%. Rezultaty, otrzymane z trzech seryj pomiarów, pozwoliły na wykreślenie krzywej zależności napięcia (σ względnie σ_w) od stężenia (c) (Rys. 81—krzywa ciągła), która do 40% stężenia sacharozy jest linją prostą. Dla porównania podajemy mniej dokładne wyniki z dawniejszej pracy prof. K. Smoleńskiego i inż. M. Werkenthin (Rys. 81 — krzywa przerywana).

Z krzywej ,przedstawionej na rys. 81, zestawiliśmy tablicę I.

TABLICA I.

Stęż. roztworu c%	Napięcia σ i σ_w w temp. 20°	
	bezwzgl. *dyn/cm*	w %% od σ wody
0	73,00	100,0
5	73,44	100,6
10	73,88	101,2
15	74,31	101,8
20	74,75	102,4
25	75,19	103,0
30	75,63	103,6
35	76,07	104,2
40	76,50	104,8
45	77,02	105,5
50	77,45	106,1
55	77,94	106,8
60	78,48	107,5

Znalezionym wynikom odpowiada także dość ściśle wzór prostolinijny:

$$\sigma_c = 73{,}0 + 0{,}089 \times c \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (1)$$

gdzie c jest stężeniem sacharozy, wyrażonem w %% wagowych.

2. Zależność napięcia od temperatury.

Napięcie powierzchniowe σ_t, w danej temperaturze t, oblicza się według wzoru linijnego[1]), z wielkości napięcia σ_o, znalezionego dla pewnej temperatury t_0:

$$\sigma_t = \sigma_o \left[1 - \gamma\,(t - t_o)\right] \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (2)$$

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie, wyd. 3, str. 103.

gdzie γ jest spółczynnikiem temperaturowym, różnym dla rozmaitych cieczy.

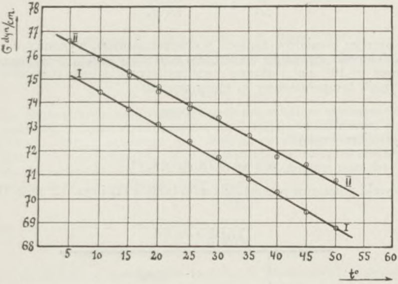
Można również powyższy wzór stosować w innej formie, a mianowicie:

$$\sigma_t = \sigma_0 - \Delta\sigma\,(t - t_0) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (3)$$

gdzie $\Delta\sigma = \sigma \times \gamma$ jest poprawką na temperaturę wyrażoną w *dyn/cm*, 1°.

Dotychczas stosowano dla roztworów sacharozy spółczynnik γ ten sam, co i dla wody; spółczynnik ten dla wody, według Freundlich'a[1]), wynosi $\gamma = 0{,}002$, co w przeliczeniu daje poprawkę $\Delta\sigma = 0{,}15$ *dyn/cm*, 1°.

Zakładając, że spółczynnik temperaturowy dla roztworów sacharozy różni się od spółczynnika dla wody, wykonaliśmy pomiary, w celu oznaczenia tych spółczynników dla wody i roztworów sacharozy, metodą tensiometryczną.



Rys. 82. Zależność napięcia powierzchniowego (σ) roztworu 22,6% sacharozy od temperatury.

Do oznaczeń napięcia powierzchniowego w różnych temperaturach, tensiometrem du Noüy, używaliśmy specjalnego naczyńka szklanego, o podwójnych ściankach z wylotami, co umożiwiło nam ogrzewanie, względnie oziębianie badanego roztworu. Termometr normalny z podziałką co 0,1°, umieszczony wewnątrz badanej cieczy, wskazywał dokładnie temperaturę roztworu w chwili pomiaru.

Najpierw oznaczyliśmy napięcia powierzchniowe wody destylowanej, w granicach temperatury od 15° do 50°, wykonując pomiary co 5°. (Tablica II i Rys. 82, linja I — I). Z oznaczeń tych obliczyliśmy redni spółczynnik γ, który wynosi:

$$\gamma = 0{,}0021,$$

co w przeliczeniu daje $\Delta\sigma = 0{,}15$ *dyn/cm*, 1°C, czyli, jak widzimy, jest on prawie taki sam, jak podany u Freundlich'a.

---

[1] H. Freundlich. Kapillarchemie wyd. 3, str. 103.

TABLICA II.

t^0	σ — *dyn/cm*
10	74,40
15	73,70
20	73,00
25	72,35
30	71,60
35	70,70
40	69,90
45	69,30
50	68,45

Z szeregu pomiarów napięcia powierzchniowego, wykonanych w granicach temperatury od 5° do 50°, dla roztworu 22,6% sacharozy (25 *gr* sacharozy w 100 cm^3 roztworu), obliczyliśmy dla tego roztworu średni spółczynnik temperaturowy γ, który wynosi:

$$\gamma = 0{,}0018,$$

co w przeliczeniu daje:

$$\Delta \sigma = 0{,}13 \; dyn/cm, 1^0.$$

Wyniki pomiarów przedstawia nam tablica III i rys. 82, linja II — II.

TABLICA III.

t^0	σ — *dyn/cm*	
	I	II
5	76,60	—
10	75,80	—
15	75,20	75,25
20	74,65	74,55
25	73,85	73,95
30	—	73,35
35	—	72,65
40	—	71,75
45	—	71,40
50	—	70,75

Znaleziony spółczynnik $\gamma = 0{,}0018$ stosuje się tylko do 22,6% roztworu sacharozy; dla bardziej stężonych roztworów będzie on prawdopodobnie mniejszy, zaś dla roztworów mniej stężonych — większy, bliższy spółczynnika $\gamma = 0{,}0021$.

STRESZCZENIE.

Pomiary napięcia powierzchniowego roztworów wodnych sacharozy, wykonane tensiometrem du Noüy, dla różnych stężeń (5% — 60%), dały prostolinijną zależność napięcia (σ względnie σ_w) od stężenia (c) [Rys. 81 i wzór (1)].

Oznaczenie spółczynników temperaturowych, w granicach temperatur od 5° do 50°, dało dla wody:

$$\gamma = 0{,}0021$$

i dla 22,6% roztworu sacharozy:

$$\gamma = 0{,}0018.$$

Professeur K. SMOLEŃSKI et W. KOZŁOWSKI.

La tension superficielle des solutions aqueuses de saccharose.

Résumé.

Les mesures de la tension superficielle des solutions aqueuses de saccharose, exécutées à l'aide du tensiomètre du Noüy pour différentes concentrations (5% — 60%), donnèrent une dépendance réctiligne entre la tension superficielle (σ, relativement σ_w) et la concentration (c) (Fig. 81 et formule (1).

La détermination des coefficients de la température pour les températures entre 5° et 50° donnèrent pour l'eau:

$$\gamma = 0{,}0021$$

et pour une solution de saccharose de 22,6%:

$$\gamma = 0{,}0018.$$

Zakład Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej. Listopad 1930 r.

XLV

ALEKSANDER SZYMAŃSKI.

Napięcie powierzchniowe cieczy i jego pomiar tensiometrem du Noüy. *)

Każdy układ materjalny ma naturalne dążenie do wyzbycia się nagromadzonej w nim energji potencjalnej. Dla cieczy znajduje to wyraz w usiłowaniu sprowadzenia swej powierzchni do możliwej w danych warunkach najmniejszości.

Warstwa powierzchniowa cieczy posiada inne własności, niż jej masa wewnętrzna. Wynika to z odmiennych warunków, w których pozostają cząsteczki warstwy powierzchniowej i cząsteczki w głębi cieczy w stosunku do sił przyciągania międzycząsteczkowego. Każda z cząsteczek, istniejących w głębi cieczy, jest pod działaniem sił przyciągania innych cząsteczek, otaczających ją ze wszystkich stron; cząsteczki zaś warstwy powierzchniowej ulegają temu działaniu tylko z jednej strony, a więc pozostają pod działaniem sił, usiłujących wciągnąć je do wnętrza cieczy. Wskutek takiego ustosunkowania sił, działających na cząsteczki warstwy powierzchniowej, występuje na jej powierzchni pewne napięcie, powstaje swoista energja — energja powierzchniowa i dążenie do osiągnięcia minimum powierzchni, w stosunku do objętości cieczy. Na powierzchni zetknięcia się dwóch różnych faz[1]) ciekłej i gazowej (cieczy i jej pary nasyconej) powstaje siła, stawiająca opór każdej innej sile, zdążającej do wywołania efektu wprost przeciwnego, t. j. do zwiększenia, lub rozerwania powierzchni cieczy. Opór ten, mierzony na jednostce długości, nazywamy *siłą napięcia powierzchniowego* lub *napięciem powierzchniowem cieczy*. Napięcie powierzchniowe działa w kierunku stycznym do powierzchni zetknięcia się dwóch faz i w układzie bezwzględnych jednostek miar może być wyrażone w dynach (*dyn/cm*) lub w gramach (*gr/cm*).

*) Gaz. Cukr., **64**, 1929 r., str. 685.

[1]) „Fazą nazywamy fizycznie jednorodną część układu, która może być oddzielona mechanicznie od pozostałej reszty", — dr. Wojciech Świętosławski, Chemja fizyczna, tom I.

Jeżeli w danych określonych warunkach fizycznych ciecz składa się z kilku odrębnych faz, to będą miały miejsce pewne dodatkowe zjawiska, a mianowicie istnienie sił napięcia również na powierzchniach zetknięcia się, czy rozdziału każdych dwóch poszczególnych faz. Jeśli mamy np. nasycony roztwór cukru, to posiada on powierzchnię zetknięcia się fazy stałej i fazy ciekłej (kryształów z roztworem) wewnątrz roztworu, i powierzchnię zetknięcia się fazy ciekłej i gazowej (roztworu z parą nasyconą rozpuszczalnika) nazewnątrz. Niestety, dotychczas nie mamy możności zmierzenia siły napięcia na powierzchni zetknięcia się faz wewnątrz roztworu: dałoby to możność głębszego wniknięcia w sam przebieg procesu krystalizacji. W praktyce mierzymy napięcia powierzchniowe na powierzchni rozdziału fazy ciekłej i gazowej, cieczy i jej pary nasyconej, a właściwie na powierzchni zetknięcia się warstwy powierzchniowej z powietrzem. Istnienie i działanie siły napięcia powierzchniowego cieczy uwydatnia w formie poglądowej następujący przykład:[1] „zanurzmy okrągłą drucianą obrączkę (Rys. 83) w mydliny: po wyjęciu otrzymamy cienką i płaską dobrze napiętą błonkę. Rzućmy na nią małą pętelkę *p* związaną z cienkiej i wiotkiej nici; po przebiciu błonki wewnątrz pętelki nić zostanie wyprężoną działaniem napięcia otaczającej błony, w równe kółko *k*".



Rys. 83. Działanie napięcia powierzchniowego błonki.

Zaznaczyliśmy wyżej, że siła napięcia powierzchniowego stawia opór zwiększaniu się, lub rozerwaniu powierzchni cieczy. Jeśli na cząsteczki, składające warstwę powierzchniową cieczy, działa np. siła przyciągania ścianek naczynia, to w zależności od tego, czy jest ona większa lub mniejsza od wzajemnego przyciągania się cząsteczek, ciecz będzie się wznosiła lub opadała w miejscu zetknięcia się ze ścianką naczynia; powierzchnia jej będzie nabierała kształtu krzywej wklęsłej lub wypukłej. Takie zwiększanie się powierzchni znajduje opór w napięciu powierzchniowem, którego działanie uwidacznia się jaskrawo w podnoszeniu się, lub opadaniu cieczy np. w szklanych rurkach włoskowatych z obu stron otwartych i jednym końcem zanurzonych w cieczy. Jeżeli włoskowatość jest dodatnią, czyli ciecz zwilża materjał rurki, — nastąpi podniesienie się słupka cieczy w rurce aż do ustalenia stanu równowagi, czyli wyrównania dwóch sił, działających w kierunkach wprost przeciwnych. Jedną z tych sił będzie siła f — siła przyciągania ziemi, działająca w dół; drugą siła f_1, wciągająca ciecz do góry i proporcjonalna do obwodu rurki i do napięcia powierzchniowego cieczy. Jeśli oznaczymy napięcie powierzchniowe symbolem δ, a przez r, h, d i g — promień wewnętrzny rurki, wysokość wzniesionego ponad poziom cieczy słupka, jej ciężar gatunkowy i przyśpieszenie siły ciężkości, odpowiednio w centymetrach, gramach i sekundach, to otrzymamy: $f = \pi r^2 hdg$ i $f_1 = 2\pi r\delta$; ponieważ, wobec stanu równowagi, $f = f_1$, więc $2\pi r\delta = \pi r^2 hdg$, skąd $\delta = \frac{1}{2} rhdg$. Po zmierzeniu wysokości h będziemy mogli wyliczyć napięcie powierzch-

[1]) Przykład ten zaczerpnięty został z dzieła Augusta Witkowskiego „Zasady fizyki", tom II.

niowe δ. Na tem jest oparty klasyczny sposób określania napięcia powierzchniowego zapomocą rurek kapilarnych.

Jeśli przy pomocy jakiegokolwiek urządzenia precyzyjnego[1]) umieścimy na powierzchni cieczy kółeczko z cienkiego drutu platynowego w ten sposób, aby nastąpiło zczepienie się cieczy z kółeczkiem i następnie zaczniemy podnosić kółeczko ostrożnie do góry, to zauważymy, że ciągnie ono za sobą cieniutki pierścień (walec) cieczy, mający średnicę platynowego kółeczka; zauważymy ponadto, że ów cieniutki pierścień stawia opór, na przezwyciężenie którego potrzeba zużyć pewną siłę. W pewnej chwili nastąpi rozerwanie pierścienia podnoszonej cieczy na obydwóch jego powierzchniach — zewnętrznej i wewnętrznej. Dla rozerwania potrzeba będzie użyć siły F, proporcjonalnej do obwodu kółeczka (= obwodowi pierścienia) i do oporu stawianego na jednostce długości tego obwodu, czyli do siły napięcia powierzchniowego, która działa na każdej z dwóch powierzchni pierścienia. Siła więc $F = 2\pi r\delta + 2\pi r\delta = 4\pi r\delta$, skąd $\delta = \frac{F}{4\pi r}$ *dyn/cm*. Ponieważ obwód kółeczka jest znany, siłę zaś F możemy w ten lub inny sposób zmierzyć, będziemy więc mogli obliczyć napięcie powierzchniowe cieczy. Jeżeli siłę F np. wyrazimy w gramach to $F = m \times g$ *dyn/cm*, gdzie m jest masą (gr) a g przyśpieszeniem siły ciężkości (cm/sec^2); stąd $4\pi r\delta = m \times g$ *dyn/cm* czyli $\delta = \frac{m \times g}{4\pi r}$ *dyn/cm*. Daje to możność określania siły napięcia powierzchniowego na zasadzie mierzenia siły, rozrywającej błonkę cieczy. Wzór ten będzie potrzebny przy cechowaniu tensiometru. Napięcie powierzchniowe stanowi dla każdej cieczy w danych określonych, niezmiennych warunkach jedną z jej cech charakterystycznych. Zależy ono od własności indywidualnych, od składu chemicznego cieczy. Prócz tego na napięcie powierzchniowe wywierają również wpływ różne czynniki fizyczne.

Temperatura wpływa w ten sposób, że wraz z jej wzrostem napięcie powierzchniowe spada i odwrotnie, napięcie wzrasta z obniżeniem temperatury cieczy. Mamy tu zależność linjową; wzrost i spadek napięcia powierzchniowego odbywa się zupełnie równomiernie w bardzo szerokich granicach zmian temperatury, sięgających prawie temperatury krytycznej, czyli spółczynnik $-\frac{d\delta}{dt}$ jest wartością stałą. Dla każdej więc danej chemicznie czystej cieczy indywidualnej napięcie powierzchniowe w danej temperaturze jest stałe i może być wyliczone dla każdej innej temperatury. Dla wody destylowanej przyrost napięcia powierzchniowego na każdy stopień spadku temperatury wynosi, podług nowych obliczeń, $+ 0{,}17$ *dyn/cm*, wzór więc dla obliczania napięcia wody destylowanej dla każdej dowolnej temperatury, przyjmując jej napięcie powierzchniowe w temp. 22° C = 73 *dyn/cm*, będzie miał postać (podług instrukcji amerykańskiej [2]): $\delta_{22} = \delta_t + 0{,}17\ (t - 22) = 73$ *dyn/cm*, czyli woda destylowana przy temperaturze 20°C posiada napięcie powierzchniowe:

$$\delta_{20} = 73 - 0{,}17\ (20 - 22) = 73.34\ dyn/cm.$$

[1]) Takim przyrządem precyzyjnym jest np. tensiometr.
[2]) Biuletyn „Central Scientific Co", Chicago.

Podług Freundlich'a „najprawdopodobniejsze" napięcie wody destylowanej przy + 20°C wynosi 72,68 *dyn/cm*[1]). Liczba ta niewiele odbiega od wyliczonej wyżej.

Dla roztworów wodnych przyjmuje się te same poprawki na temperaturę. Jak widzimy, temperatura nie wywiera bardzo znacznego wpływu na napięcie powierzchniowe cieczy. Należy jednak przy pomiarach trzymać się zawsze tej samej, raz obranej temperatury, mało różniącej się od faktycznej temperatury pomiaru i przeliczać wszystkie wyniki, a również i napięcie powierzchniowe wody destylowanej na tę raz obraną temperaturę.

Na napięcie powierzchniowe *roztworów* wywiera wpływ, i to w dużym stopniu, ich stężenie; wpływ ten jest przytem dla różnych roztworów różny. Pod tym względem rozróżniamy dwie wielkie grupy roztworów, z których każda wykazuje odrębne własności w stosunku zależności napięcia powierzchniowego od stężenia. Do jednej grupy należą roztwory tak indywidualne, jak i złożone ciał powierzchniowo nieczynnych, czyli t. zw. *roztwory powierzchniowo nieczynne*. Wykazują one zazwyczaj względnie niewielką zwyżkę napięcia powierzchniowego w stosunku do napięcia wody destylowanej (lub innego rozpuszczalnika), lecz w dość ograniczonych ogólnych granicach. Do takich roztworów należą np. roztwory wodne chemicznie czystej sacharozy, ujawniające zwyżkę napięcia powierzchniowego ze wzrostem stężenia od 5 — 70% podług różnych oznaczeń o + 6,0 *dyn/cm*. Druga grupa obejmuje t. zw. *roztwory powierzchniowo czynne*, t. j. takie, w których skład wchodzą *ciała powierzchniowo czynne, obniżające w znacznym stopniu napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika*. W takich roztworach wzrost stężenia prowadzi do wzrostu stężenia ciał obniżających napięcie powierzchniowe, a więc do spotęgowania ich działania w kierunku ujemnym. Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia ujawnia się dla roztworów powierzchniowo czynnych w formie bardzo złożonej: napięcie powierzchniowe spada wraz ze wzrostem stężenia bardzo nierównomiernie, wykazując gwałtowne i niejednakowe zniżki w różnych granicach stężeń. Z początku, ze wzrostem względnie małych stężeń, następuje silny i szybki spadek napięcia powierzchniowego, który przy dalszym wzroście stężenia coraz bardziej łagodnieje i po osiągnięciu pewnego punktu kulminacyjnego dla spadku utrzymuje się mniej więcej na tym samym poziomie, pomimo dalszego wzrostu stężenia. Tego rodzaju roztwory wykazują więc w pewnych granicach stężenia *minimum* napięcia powierzchniowego; stanowi to charakterystyczną ich cechę. Do roztworów powierzchniowo czynnych należą także roztwory „koloidalne", t. j. zawierające substancje powierzchniowo czynne w stanie rozproszenia koloidalnego.

Jeszcze bardziej złożony charakter, pod względem wpływu stężenia na napięcia powierzchniowe, mają roztwory, zawierające jednocześnie ciała powierzchniowo czynne i ciała powierzchniowo nieczynne. Jednoczesne oddziaływanie na napięcie powierzchniowe wspomnianych dwóch czynników w kierunkach wprost przeciwnych i różnie wpływających w różnych granicach stężeń, prowadzi do tego, że krzywe $\delta - c$, t. j. krzywe zależności napięcia powierzchniowego od stężenia, przybierają dla tych roztworów w każdym poszczególnym wypadku najrozmaitszą formę. Wykazywane *minimum* napięcia powierzchniowego nie odzwier-

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, 1922 r.

ciadła już bezpośrednio wpływu, wywieranego na to napięcie przez ciała powierzchniowo czynne, znajdujące się w roztworze; wpływ ten jest częściowo zatuszowany. Do takich złożonych roztworów należą roztwory produktów fabrycznych przemysłu cukrowniczego. Roztwory powierzchniowo czynne wykazują jeszcze pewną specyficzną własność zmiany napięcia powierzchniowego *w czasie*. Napięcie powierzchniowe tych roztworów ustala się dopiero po upływie pewnego czasu od momentu wlania ich do naczyńka pomiarowego; mierzone zaraz po wlaniu roztworu wykazuje ono wartości wyższe, malejąc stopniowo przy dalszych pomiarach, aż do osiągnięcia wielkości stałej. Zjawisko to związane jest z *adsorpcją* ciał powierzchniowo czynnych przez warstwę powierzchniową roztworu. Owe ciała stopniowo gromadzą się w warstwie powierzchniowej, są przyciągane, wchłaniane przez nią z głębi roztworu. Stężenie ciał powierzchniowo czynnych w warstwie powierzchniowej wzrasta w porównaniu z ich stężeniem w masie wewnętrznej roztworu; napięcie powierzchniowe odpowiednio spada, aż do osiągnięcia pewnego minimum po dojściu warstwy powierzchniowej do stanu równowagi adsorpcyjnej. Napięcie powierzchniowe, mierzone po osiągnięciu tej równowagi, będzie ustalone i nosi nazwę *napięcia statycznego*. Napięcia początkowe, zmienne, nazywamy *napięciami dynamicznemi*. Napięcia dynamiczne, jako zmienne, nie charakteryzują danego roztworu w stosunku do innego roztworu i, określane w różnym czasie, prowadzą do wniosków błędnych. Mierzenie napięcia statycznego wymaga zachowania pewnych dodatkowych warunków podczas pomiaru; wymaga też użycia odpowiednich przyrządów, słowem, określonej t. zw. *statycznej metody pomiaru*. Metoda ta może być oparta, albo na mierzeniu podnoszenia się cieczy w rurkach włoskowatych, albo na bezpośredniem mierzeniu siły, rozrywającej błonkę cieczy.

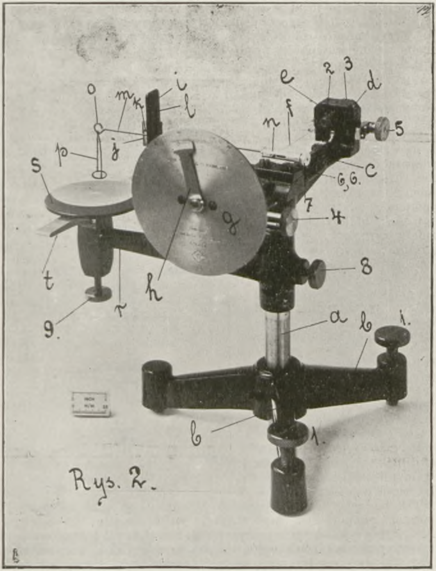
Przyrządem, dającym możność bezpośredniego zmierzenia siły rozrywającej błonkę cieczy, jest tensiometr du Noüy.

Używane obecnie do pomiarów napięcia powierzchniowego tensiometry du Noüy nowej konstrukcji, angielskie, lub amerykańskie różnią się pomiędzy sobą jedynie w szczegółach.

Angielski tensiometr „Cambridge Instrument Company Ltd" (Rys. 84 i 85) posiada następującą budowę:

Do żelaznego statywu trójnożnego (*a*), którego dwie nóżki (*b*, *b*) są opatrzone śrubami (1,1) jest umocowana wąska płyta żelazna (*c*), wygięta prostopadle w obu końcach w prostokątne pryzmaty (*d*, *d*), (na rysunku widoczny jest tylko jeden taki pryzmat — tylny; przedni zasłania tarcza). Przez każdy z pryzmatów przechodzi toczony, mosiężny walec poziomy (*e*, *e*) z wytoczonem gniazdem dla małej zaciskanej śrubką (2,2) kapsli; do kapsli są wlutowane odpowiednie końce drucika (*f*). Tylny walec posiada z tyłu śrubę mikrometryczną (3), (ledwie widoczną na rysunku); przy jej pomocy można przesuwać walce naprzód i wtył, naciągając w ten sposób w stopniu pożądanym drucik (*f*). Prócz tego każdy walec może być obracany naokoło swej osi w jedną i drugą stronę zapomocą śrub ślimakowych (4 i 5); ruch ten wywołuje większe lub mniejsze skręcenie drucika (*f*). Przedni walec (niewidoczny na rysunku) spoczywa w łożysku kulkowem i jednym końcem przechodzi przez tarczę metalową (*g*) ze skalą podzieloną na dyny od 0 do 100; do tegoż końca przymocowany jest nonjusz (*h*), dający możność odczytywania do 0,1 dyny w przybliżeniu zaś do 0,05. Do środka płyty (*c*) przyśrubowana jest dwiema śrubami (6, 6) podstawka (*i*) z wąskiem pionowem wycię-

ciem (*l*) i małą płytką metalową (*j*), opatrzoną czarną poprzeczną kreską (*k*). Płytka z kreską służy do łatwiejszego orjentowania podczas pomiarów ściśle poziomej pozycji dźwigni (*m*). Lekkie trzymadełko (*n*) przytrzymuje jeden koniec dźwigni (*m*) na środku naciągniętego drucika skrę-

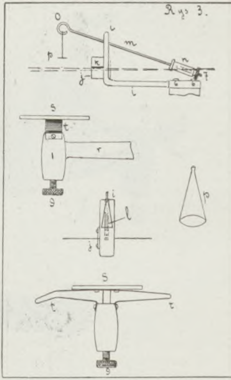


Rys. 84. Tensiometr du Noüy.

calnego (*f*), drugi zaś jej koniec może odbywać ruch w górę i w dół w wycięciu (*l*) podstawki (*i*). Trzymadełko (*n*) posiada wewnątrz sprężynkę, naciskaną śrubką mikrometryczną (7), co daje możność zmieniania długości dźwigni w granicach 10 *mm*. Drucik skręcalny (*f*) jest to cienka

struna fortepianowa, stalowa (lub z bronzu fosforowego dla uniknięcia rdzewienia). Na haczyk (*o*) zawiesza się strzemionko (*p*), którego dolny koniec ma postać kółeczka; strzemionko z kółeczkiem stanowią jedną całość i są wyrobione z cienkiego drutu platynowo-irydowego. Obwód kółeczka wynosi 4 *cm*, a dopuszczalne odchylenie nie powinno przekraczać 0,1%. Stoliczek okrągły (*s*), na którym ustawia się naczyńko pomiarowe z badanym płynem, może być posuwany w górę i w dół, naprzód i w tył zapomocą bocznego ramienia (*r*), nasadzonego na podstawę przyrządu i zaciskanego śrubą (8). Dokładne i precyzyjne ustawienie stolika (*s*) na pożądanej wysokości uskutecznia się przy pomocy śruby mikrometrycznej (9) i sprężyny (*l*).

Amerykański typ („Cenco", Chicago, U. S. A.) tensiometru du Noüy odróżnia się od opisanego wyżej angielskiego tylko w niektórych szczegółach, z których najważniejszem jest inne urządzenie do kontroli ustawiania dźwigni w położeniu poziomem (zerowem). Zamiast wspomnianej płytki z czarną kreską, służy do tego celu czarny pryzmat, zwrócony ostrzem do góry i, umieszczony poza pryzmatem i dźwignią, biały matowy ekranik. Takie urządzenie uwydatnia z wielką wyrazistością wzajemne położenie dźwigni i ostrza pryzmatu. Może to być zaliczone do „plusów" typu amerykańskiego. Pozatem posiada on krótszą od angielskiego tensiometru dźwignię i drobne różnice w urządzeniu do podnoszenia okrągłego stoliczka pomiarowego. Są to jego minusy.



Rys. 85. Poszczególne części tensiometru du Noüy.

Łatwo zrozumieć, że podstawowe części tensiometru stanowią drucik skręcalny, leciutka dźwignia i strzemionko z kółeczkiem o ściśle określonym obwodzie. Reszta zależy od konstrukcji, bardziej lub mniej dogodnej dla wykonania pomiarów i wpływającej w większym lub mniejszym stopniu na ich dokładność i precyzyjność. Pod tym względem tensiometry nowego typu (opisanego wyżej) znacznie się różnią od dawnych, doniedawna a jeszcze i teraz używanych tensiometrów starej konstrukcji.

Wskutek swoich wad konstrukcyjnych i zależnej od tych wad t. zw. „starej metody" pomiarów, pomiary napięcia powierzchniowego tensiometrami dawnego typu dawały rezultaty znacznie wyższe od rzeczywistych.

Pomijając takie niedogodności, jak: brak na skali podziałki, wyrażonej bezpośrednio w dynach, brak płytki z kreską dla należytego usta-

wienia i utrzymywania dźwigni w położeniu poziomem podczas samego pomiaru, — używane doniedawna tensiometry nie dawały możności uwzględnienia ciężaru kropelek lub błonki, pozostających na kółeczku po każdem dokonanem rozerwaniu warstewki powierzchniowej cieczy; prowadziło to, oczywiście, do otrzymywania rezultatów wyższych, albowiem na pokonanie ciężaru tych kropelek zużywało się pewną część siły skręcenia drutu, liczoną, jako zużytą na rozerwanie błonki. Sam pomiar t. zw. „starą metodą” odbywał się w odmiennych od dzisiejszej „nowej metody” warunkach: od chwili zczepienia się cieczy z kółeczkiem aż do chwili rozerwania jej błonki stoliczek okrągły pozostawał nieruchomy, wskutek czego przy podnoszeniu warstewki cieczy przez kółeczko dźwignia uchylała się od swego położenia poziomego, co znów wpływało na podwyższenie faktycznych rezultatów pomiaru. Prócz tego samo kalibrowanie przyrządu było mniej dokładne i sprawiało więcej kłopotu, albowiem dawna konstrukcja nie dawała możności skracania lub wydłużania dźwigni.

Teraźniejsze tensiometry nowej konstrukcji usunęły te wszystkie braki; pomiar napięcia powierzchniowego cieczy przy pomocy wyżej opisanych nowych przyrządów może być wykonany „nową metodą” z całą dokładnością i precyzją. Są to przyrządy w wysokim stopniu czułe.

Przed przystąpieniem do pomiarów należy przedewszystkiem ustawić przyrząd w pozycji wogóle dogodnej do pracy, mianowicie tak, aby skala przyrządu i płytka z kreską były dobrze widoczne i nie wymagały patrzenia bokiem. Oświetlenie winno być dostateczne, lecz nie za jaskrawe, albowiem niektóre części przyrządu (w angielskim płytka i skala) dają refleksy męczące wzrok. Stół, na którym umieszcza się tensiometr, powinien być wolny od wszelkich drgań i wstrząśnień, a samo pomieszczenie od wszelkiego rodzaju pyłu. Niezachowanie tych warunków nietylko utrudnia pracę z tym tak czułym przyrządem, lecz prowadzi wprost do oznaczeń błędnych, przygodnych, nie mających żadnego praktycznego znaczenia.

Po znalezieniu odpowiedniej dla przyrządu pozycji utrwala się to położenie na przyszłość zapomocą znaczków lub dołków, zrobionych na stole pod nóżkami tensiometru i przystępuje do jego *spoziomowania*.

W tym celu kładzie się libelę (używaną do wag analitycznych) na okrągły stoliczek *s* (Rys. 84 i 85) i, kręcąc śrubami *1,1*, doprowadza go do położenia poziomego. Po usunięciu z przyrządu wszelkich śladów pyłu zapomocą miękkiego pędzelka, należy przyrząd *skalibrować* lub *wycechować*. *Kalibrowanie* lub *cechowanie* polega na określeniu siły równoważnej sile skręcenia drucika i może być wykonane przy pomocy drobnych ciężarków analitycznych, umieszczanych na kółeczku strzemionka platynowego.

Przy pomocy czystych szczypczyków (pincety), których końce obmywa się alkoholem i następnie osusza, zawieszamy na haczyk *o* dźwigni *m* absolutnie czyste i suche strzemionko *p* (wygotowane poprzednio przez pięć minut w mieszaninie chromowej, opłókane następnie wodą destylowaną i osuszone) i, obracając śrubką *3*, naciągamy drucik *f*. Odpowiednio naciągnięty drucik powinien tylko zlekka (ledwie widocznie) uginać się po nałożeniu na trzymadełko *n* ciężarka jedno-gramowego. Po usunięciu ciężarka sprawdzamy, czy dźwignia swobodnie porusza się w podłużnem wycięciu podstawki *i*, gdyż może się zdarzyć, że dotyka ona bocznego kantu wycięcia. Teraz śrubką *4* ustawiamy nonjusz na zero

skali i, obracając śrubkę *5*, skręcamy drucik w prawo lub w lewo, dla osiągnięcia poziomego położenia dźwigni *m*.

Poziomem lub inaczej *zerowem* położeniem dźwigni nazywamy takie jej położenie, w którem jest ona zgóry równoległa do czarnej kreski *k* na płytce *j* i prawie przysłania tę kreskę, zdołu zaś prawie dotyka podstawki *i*.

Po doprowadzeniu dźwigni do położenia „zerowego" umieszczamy na kółeczku[1]) odważnik analityczny, np. 0,5 *gr*; wskutek tego dźwignia natychmiast wyjdzie z pozycji zerowej i oprze się o podstawkę; śrubą *4* przesuwamy nonjusz na odpowiednią liczbę dyn, w zależności od użytego ciężarka, a więc:

$$\text{dla } 0{,}5\ gr = \frac{0{,}5 \times 981}{2 \times 4} = 61{,}31\ dyn,$$

$$\text{dla } 0{,}6\ gr = \frac{0{,}6 \times 981}{2 \times 4} = 73{,}58\ dyn,$$

$$\text{dla } 0{,}7\ gr = \frac{0{,}7 \times 981}{2 \times 4} = 85{,}83\ dyn,$$

$$\text{dla } 0{,}8\ gr = \frac{0{,}8 \times 981}{2 \times 4} = 98{,}10\ dyn,$$

gdzie 981 — przyśpieszenie siły ciężkości, a 2×4 jest to podwójny obwód kółeczka platynowego[2]).

Po wspomnianem przesunięciu nonjusza na liczbę 61,31 *dyn* (na kółeczku spoczywa ciężarek 0,5 *gr*), dźwignia albo powróci do swego położenia zerowego, albo do tego położenia nie powróci. W pierwszym przypadku przyrząd byłby już skalibrowany[3]) i mógłby być użyty do pomiarów; w drugim zaś przypadku należy ustawić dźwignię w położenie zerowe, *nie poruszając jednak śrubki 5*, lecz zmieniając *długość dźwigni*, podłużając ją, lub skracając zapomocą śrubki mikrometrycznej *7* na trzymadełku *n*. Manipulując więc śrubką 7, mamy możność ustawienia dźwigni znów w położeniu zerowem przy kółeczku obciążonem ciężarkiem 0,5 *gr* i z nonjuszem, wskazującym podziałkę 61,31 *dyn*. Po wykonaniu tego przesuwamy nonjusz na zero skali i zdejmujemy odważnik z kółeczka; dźwignia wyjdzie ze swego położenia zerowego, a więc śrubą *5* nadajemy jej to położenie. Wkładamy znów ten sam ciężarek 0,5 *gr* na kółeczko, a nonjusz przesuwamy na podziałkę 61,31 *dyn*. Jeżeli teraz dźwignia stanie w swojem położeniu zerowem (ale już przy zmienionej po_

[1]) Gdyby odważnika 0,5 *gr* z powodu jego małych wymiarów nie można było ulokować bezpośrednio na kółeczku, umieszcza się na niem mały skrawek glansowanego papieru i doprowadza dźwignię do położenia zerowego, po nałożeniu bowiem owego skrawka na kółeczko dźwignia wyjdzie z położenia zerowego. Na ten skrawek papieru nakładamy odważnik analityczny i postępujemy, jak opisano dalej. Aby oszczędzić sobie tych dodatkowych manipulacyj z papierkiem i dźwignią, najlepiej wyszukać ciężarek 0,5 *gr* odpowiednich wymiarów, o co chyba nietrudno; chodzi tu o jeden tylko ciężarek (0,5 *gr*), gdyż dla 0,6—0,7—0,8 *gr* nakładamy na niego odpowiednio 0,1—0,2—0,3 *gr*, których małe wymiary nie mają, wobec tego, znaczenia.

[2]) Odpowiedni wzór ogólny został wyprowadzony wyżej, przy omawianiu zjawiska rozerwania błonki.

[3]) O ile prócz odważnika użyty był, jako podkładka, kawałeczek papieru, należałoby jeszcze po jego zdjęciu ustawić nonjusz na zero skali i znów doprowadzić dźwignię do jej położenia zerowego, obracając śrubkę 5.

przednio jej długości) — cechowanie przyrządu byłoby ukończone. Jeżeli zaś dźwignia będzie uchylała się od położenia zerowego, to nadajemy jej to położenie, zmieniając znów jej długość śrubką 7, poczem przesuwamy nonjusz na *0* skali, zdejmujemy odważnik i doprowadzamy dźwignię do położenia zerowego zapomocą śruby *5*. Wszystkie te manipulacje i w tym samym porządku powtarza się, *aż do osiągnięcia położenia zerowego dźwigni przy nonjuszu wskazującym zero, a kółeczku wolnem od ciężarka, i przy nonjuszu wskazującym liczbę 61,31, a kółeczku obciążonem ciężarkiem 0,5 gr.*

Słowem, przy kalibrowaniu tensiometru zapomocą odważników analitycznych, dążymy do tego, aby dźwignia, ustawiona w położeniu zerowem bez obciążenia kółeczka odważnikiem i z nonjuszem wskazującym zero skali, zachowała to samo położenie zerowe również po obciążeniu kółeczka odważnikiem i z nonjuszem, wskazującym na skali odpowiednią do użytego odważnika ilość dyn.

Po ukończonem kalibrowaniu należy usunąć ciężarek z kółeczka platynowego, zdjąć strzemionko z haczyka dźwigni, wygotować je w mieszaninie chromowej, a nonjusz przesunąć na zero skali dla uniknięcia niepotrzebnego skręcania drucika.

Pierwszym pomiarem, który wykonywamy na wycechowanym uprzednio tensiometrze, jest zazwyczaj oznaczenie napięcia powierzchniowego wody destylowanej.

Robimy to dlatego, że woda destylowana służy nam jako rozpuszczalnik przy przyrządzaniu wszelkich roztworów, przeznaczonych do pomiaru, a więc jej napięcie wywiera wpływ na bezwzględną wartość napięcia powierzchniowego roztworu. Prócz tego używamy wody destylowanej do opłókiwania różnych objektów (strzemionka platynowego, naczyńka pomiarowego i t.d.), mających bezpośrednią styczność z pomiarem. Jakkolwiek napięcie powierzchniowe chemicznie czystej wody destylowanej przy danej określonej temperaturze jest wartością stałą, to jednak nie każda woda destylowana jest wodą chemicznie czystą. Przechowywana przez dłuższy czas w różnych naczyniach, woda destylowana może z tych lub innych powodów ulec w większym lub mniejszym stopniu zanieczyszczeniu[1]). Jest więc wskazanem zbadanie wody destylowanej pod względem wykazywanego napięcia, wybranie na tej zasadzie najlepszej wody i używanie tylko tej ostatniej do dalszych oznaczeń i związanych z niemi czynności. Praktyka laboratoryjna przekonywa, że najlepszą wodą destylowaną jest zawsze woda zupełnie świeża, płynąca bezpośrednio z destylatora, o ile oczywiście destylator jest w zupełnym porządku.

W celu oznaczenia napięcia powierzchniowego wody destylowanej nalewa się ją do naczyńka pomiarowego, dobrze opłókanego gorącą mieszaniną chromową[2]), a następnie spłókanego dokładnie samą wodą destylowaną. Jako naczyńko pomiarowe może służyć mała, możliwie płaska miseczka kwarcowa, np. o średnicy 50 *mm* i wysokości 15 *mm*; na takiej

[1]) Najdrobniejsza zawartość smaru, lub tłuszczu czyni wodę destylowaną absolutnie niezdatną przy pomiarach napięcia powierzchniowego.

[2]) Mieszaninę chromową, używaną przy pomiarach napięcia powierzchniowego do mycia kolb, biurety, strzemionka, naczyńka pomiarowego, przykrywek etc., przyrządza się w następujący sposób: 15 cm^3 nasyconego w stężonym kwasie siarkowym roztworu dwuchromianu potasowego $K_2Cr_2O_7$ dopełnia się w kolbie litrowej stężonym H_2SO_4 do litra. Do wygotowywania strzemionka w tej mieszaninie używa się niedużej zlewki i zagrzewa się do wrzenia pod wyciągiem na zwyczajnej lampce spirytusowej. Wyżarzania strzemionka bezpośrednio w płomieniu tej lampki nie zaleca się.

miseczce można zrobić znaczek na wysokości 10 — 12 *mm* i napełniać ją zawsze do tego samego poziomu, co ma znaczenie przy określaniu napięcia powierzchniowego roztworów powierzchniowo czynnych. Temperatura wody powinna być znaną i niewiele odbiegać od temperatury otaczającego powietrza i, możliwie, temperatury 20°—22° C. Naczyńko z wodą umieszcza się na ruchomym stoliczku *s* tensiometru. Na haczyk *o* tensiometru zawiesza się absolutnie czyste i suche strzemionko platynowe *p*. Należy zauważyć, że wszelkie operacje ze strzemionkiem, jak: zdejmowanie, zawieszanie, opłókiwanie, osuszanie etc., powinno się wykonywać przy pomocy specjalnej pary czystych szczypczyków. Drugą parę szczypczyków przeznacza się do wyjmowania strzemionka z gorącej mieszaniny chromowej i pierwszego opłókiwania wodą; po pierwszem opłókaniu strzemionka wodą destylowaną chwyta się je pierwszą, czystą parą szczypczyków, przemywa się w dalszym ciągu wodą destylowaną, osusza, zawiesza na haczyku etc. Ta para szczypczyków winna być chroniona od jakichkolwiek zanieczyszczeń; końce należy opłókiwać alkoholem, lub przynajmniej wrzącą wodą destylowaną. Suszenie strzemionka nie sprawia żadnego kłopotu, trwa zaledwie 1—2 minuty w temperaturze $\pm$ 80° C, o ile strząsnąć z niego przedtem pozostałe na niem po myciu kropelki. Tę ostatnią czynność wykonywa się w ten sposób, że trzymając szczypczyki z mokrem strzemionkiem w prawej ręce, uderza się tą ręką o otwartą lewą dłoń; wszystkie kropelki natychmiast spadną, a strzemionko będzie okryte tylko cieniutką wilgotną powłoką, która natychmiast ginie w suszarce; dla wygody umieścić można w suszarce haczyk z drutu platynowego, na który zawiesza się strzemionko na 1 — 2 minuty w celu osuszenia.

Ponieważ pomiar napięcia powierzchniowego wykonywamy „nową metodą", t. j. z uwzględnieniem ciężaru kropelek, pozostających na kółeczku po rozerwaniu błonki cieczy, więc przedewszystkiem należy ustawić dźwignię *m* w położeniu zerowem z kółeczkiem obciążonem temi kropelkami. W tym celu ustawiamy nonjusz (śrubą 4) ściśle na zero skali, a dźwignię w jej położeniu zerowem (śrubą 5). Podnosimy stoliczek *s* z naczyńkiem pomiarowem do góry, działając śrubą mikrometryczną 9, aż do zetknięcia się (zczepienia się) powierzchni wody destylowanej z suchem kółeczkiem strzemionka *p*. Podnosząc dźwignię przez skręcenie drucika *f* (śrubą 4), odrywamy kółeczko od powierzchni płynu. Na kółeczku pozostaną kropelki (czasami błonka) płynu. Cofamy stoliczek (śrubą 9) w jego najniższe położenie, a nonjusz ustawiamy na zero skali. Ponieważ kółeczko jest obciążone kropelkami cieczy, dźwignia opadnie na podstawkę. Działając śrubą 5, a więc skręcając drucik *f*, podnosimy dźwignię do jej położenia zerowego już razem z kropelkami, pozostałemi na kółeczku. Po takiem ustawieniu dźwigni rozpoczynamy właściwy pomiar.

Zapomocą śruby mikrometrycznej 9 podnosimy stoliczek *s* znów do zetknięcia się cieczy z kółeczkiem. Gdy to nastąpi, obracamy prawą ręką śrubę 4 tak, aby nonjusz posuwał się w prawo, lewą zaś ręką obracamy powoli śrubę mikrometryczną 9, aby stoliczek *s* stopniowo się opuszczał; przez cały czas zwracamy przytem uwagę na położenie dźwigni *m*, uzgadniając odpowiednio działanie śrub 4 i 9 w celu utrzymania dźwigni w jej położeniu zerowem. W tym celu z początku pomiaru prędzej kręcimy śrubą 4, a w końcu pomiaru, gdy błonka płynu szybciej się rozciąga, bardziej skręcamy śrubę 9. Ruchy te należy wykonywać bardzo ostrożnie, szczególniej w końcu pomiaru, *utrzymując dźwignię*

w położeniu zerowem, aż do chwili odrywania się kółeczka od powierzchni płynu. Stanowi to jeden z podstawowych warunków dokładności pomiarów. Po oderwaniu się kółeczka od powierzchni płynu odczytuje się wskazanie nonjusza, które wykazuje wartość napięcia powierzchniowego, wyrażoną bezpośrednio w dynach. Pomiar ten wykonywamy kilkakrotnie, korygując, gdy zachodzi potrzeba, położenie zerowe dźwigni na początku każdego poszczególnego pomiaru śrubą 5. W zupełnie ten sam sposób wykonywamy oznaczenia napięcia powierzchniowego dla wszystkich cieczy indywidualnych i roztworów powierzchniowo nieczynnych. Sama technika pomiarów nie różni się od opisanej i w tym wypadku, jeżeli mamy do czynienia z roztworami, zawierającemi ciała powierzchniowo czynne; w tym jednak razie należy zachować pewne warunki dodatkowe, mając na względzie zmianę napięcia powierzchniowego w czasie (o czem mówiono wyżej), i wyczekać czas niezbędny do osiągnięcia napięcia *statycznego*, t. j. czas potrzebny dla dojścia warstwy powierzchniowej do stanu równowagi adsorpcyjnej.

W tym celu, po przyrządzeniu roztworu o określonem stężeniu, pozostawiamy go w spokoju w przykrytej kolbce Erlenmayer'a w ciągu ½ godziny, następnie energicznie wstrząsamy roztwór i przelewamy pewną jego część, zawsze tę samą, do naczyńka pomiarowego[1]). Po dwudziesto-minutowem staniu (bez poruszania) płynu w naczyńku pod przykryciem ustawiamy naczyńko pomiarowe z całą ostrożnością, aby nie poruszyć warstwy powierzchniowej płynu, na stoliczku tensiometru du Noüy i przystępujemy do pierwszej serji pomiarów wykonywanych co 1½ — 2 minuty w sposób, opisany wyżej dla wody destylowanej. Bez względu na to, czy kolejne pomiary pierwszej serji dają zbliżone, czy też różniące się pomiędzy sobą rezultaty, pozostawiamy naczyńko z płynem na stoliczku w spokoju jeszcze przez dalsze dziesięć minut i wykonywamy drugą serję kolejnych pomiarów. O ile różnice pomiędzy oddzielnemi pomiarami drugiej serji nie przekraczają 0,1 — 0,2 dyny, przyjmujemy napięcie za statyczne, a pomiar — za ukończony. Jeśli jednak wykazane różnice są większe, rozpoczynamy trzecią serję kolejnych pomiarów po nowej dziesięciominutowej pauzie. Pomiary trzeciej serji dają już rezultaty ostateczne. Pomiędzy kolejnemi pomiarami każdej serji strzemionka nie zdejmuje się, należy jednak stale pamiętać o doprowadzaniu dźwigni do położenia zerowego z kółeczkiem obciążonem kropelkami badanego roztworu (tak, jak to było omówione dla wody destylowanej). Pomiędzy jedną a drugą serją pomiarów strzemionko należy zdjąć, opłókać wodą destylowaną i osuszyć. Przy przejściu od pomiarów napięcia powierzchniowego jednego roztworu do pomiarów napięcia innego roztworu strzemionko powinno być prócz tego wygotowane w mieszaninie chromowej.

Podajemy jeszcze przebieg czynności, związanych z samem przygotowaniem roztworu, przeznaczonego do pomiarów tensiometrycznych. Kardynalną zasadą jest tutaj zachowanie wprost pedantycznej czystości wszystkich naczyń; dlatego też nietylko stosujemy kilkakrotnie już wspominane mycie mieszaniną chromową, opłókiwanie etc., lecz redukujemy

[1]) Naczyńko pomiarowe musi być oczywiście przedtem obmyte ciepłą mieszaniną chromową, dokładnie opłókane wodą destylowaną i tym samym roztworem. O wszystkich tych czynnościach, mających na celu chronienie badanego płynu od przygodnych zanieczyszczeń, nie należy nigdy zapominać.

do możliwego minimum samą ilość przedmiotów, potrzebnych do odważania, rozpuszczania etc. danej substancji. W tym celu odważamy badaną substancję, bez względu na jej stan ciekły (odcieki, ulepy) czy stały (kryształ, rafinada), nie w miseczkach lub szalkach, zwykle do tego przeznaczonych, lecz bezpośrednio w kolbie, w której roztwór ma być ostatecznie przygotowany do pomiaru. Używamy do tego specjalnych kolbek Erlenmayer'a o szerokiej szyjce; przy pewnej wprawie odważanie nie sprawia trudności.

W takiej więc kolbie odważamy 25 *gr* pierwotnej substancji, rozpuszczamy w wodzie destylowanej o temp. 60—70°C bez użycia pałeczki i doprowadzamy roztwór do określonego stężenia, dolewając potrzebną ilość wody z biurety, opatrzonej zwykłym ściskaczem. Dla roztworów produktów cukrowniczych zaleca się stężenia 25°Bx'a, o ile nie mamy zamiaru wykonania oznaczeń napięcia powierzchniowego dla tegoż samego produktu dla całego szeregu kolejnych stężeń. W każdym razie przy branej odważce 25 *gr* potrzebną ilość cm^3 wody, którą należy dodać z biurety, wyliczy się ze wzoru:

$$H_2Ocm^3 = {}^1/_4 \left(\frac{\text{Bx subst.} \times 100}{\text{Bx roztw.}} - 100 \right).$$

Po rozpuszczeniu substancji w wyliczonej ilości cm^3 wody destylowanej, ostudzamy roztwór do 20 lub 22°C i sprawdzamy jego stężenie na refraktometrze, wprost przechylając kolbę nad płytką refraktometru w celu wydostania z kolby kropli roztworu, aby nie użyć pałeczki. Przyrządzony i sprawdzony roztwór pozostawiamy w kolbce pod przykrywką na ½ godziny, aż do pomiaru, wykonywanego w sposób podany wyżej.

Napięcie powierzchniowe cieczy, określone z pomiarów, może być wyrażone liczbowo, albo bezpośrednio w dynach, jako δ w danej określonej temperaturze, albo jako napięcie δ_w w procentach od napięcia powierzchniowego wody w tej samej temperaturze. Wogóle należy przeliczać wszystkie wyniki, a również napięcie powierzchniowe wody destylowanej, na raz obraną temperaturę, mało różniącą się od faktycznej temperatury pomiaru.

Jeżeli za taką zasadniczą temperaturę przyjmiemy 22°C, pomiar zaś odbywa się w temperaturze 25°C, przyczem woda destylowana wykazała w temperaturze pomiaru 72,50 *dyn/cm*, a badany roztwór 65,00 *dyn/cm*, to: napięcie powierzchniowe wody destylowanej w temperaturze 22°C:

$$\delta_1 = 72{,}50 + 3 \times 0{,}17 = 73{,}01\ dyn/cm;$$

napięcie powierzchniowe badanego roztworu w temparaturze 22° C:

$$\delta = 65{,}00 + 3 \times 0{,}17 = 65{,}51\ dyn/cm;$$

napięcie powierzchniowe roztworu w temp. 22°C w %% od napięcia wody destylowanej:

$$\delta_w = \frac{65{,}51 \times 100}{73{,}01} = 89{,}73\%.$$

STRESZCZENIE.

Autor podaje wiadomości ogólne, dotyczące napięcia powierzchniowego cieczy i szczegółowo opisuje „nowy" tensiometr du Noüy konstrukcji „Cambridge Instrument Company Ltd." (Rys. 84 i 85) oraz sposób wykonania pomiaru „nową" metodą, ze szczególnem uwzględnieniem roztworów powierzchniowo czynnych.

ALEXANDRE SZYMAŃSKI.

La tension superficielle de liquides et sa détermination à l'aide du tensiomètre du Noüy.

Résumé.

L'auteur communique les principes généraux concernant la tension superficielle des liquides et décrit en détail le „nouveau" type du tensiomètre du Noüy, consruit par la „Cambridge Instrument Company Ltd." (Fig. 84 et 85), et la „nouvelle" méthode de l'exécution des mesures, en s'arrêtant spécialement sur les solutions superficiellement actives.

XLVI

ALEKSANDER SZYMAŃSKI.

Pomiary porównawcze napięcia powierzchniowego produktów rafinerskich.*)

W ostatnich czasach zwrócono się do badań napięcia powierzchniowego indywidualnych roztworów wodnych chemicznie czystej sacharozy, a również takich jej roztworów, które zawierały ponadto różne inne związki, wśród tych ostatnich zaś pewną kategorję ciał, ujawniających własność obniżania napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika. Typowymi przedstawicielami tego rodzaju złożonych roztworów cukrowych były roztwory produktów fabrykacyjnych przemysłu cukrowniczego, które też wzbudziły zainteresowanie pod względem wykazywanego napięcia powierzchniowego. W literaturze obcej i naszej ukazały się prace, rzucające snop światła na mało dotychczas pod tym względem poznany charakter wspomnianych produktów i stawiające pierwsze wytyczne na drodze pomiarów ich napięcia powierzchniowego. Pomiary te, obejmujące pod względem ilości wszystkie lub prawie wszystkie produkty przemysłu cukrowniczego, mają jednak dla celów porównawczych znaczenie tylko względne, albowiem były wykonane przy odmiennem dla różnych roztworów stężeniu.

W końcu rafinerskiej kampanji 1928/29 r. wykonaliśmy w rafinerji „Dobrzelin" szereg pomiarów napięcia powierzchniowego roztworów różnych produktów rafinerskich. Wspomniane pomiary, ze względu na ściśle zachowany charakter porównawczy i bezpośredni ich związek z biegiem fabrykacji, mają poniekąd cechy zupełnej nowości.

Szczegółowe omówienie metodyki pomiarów w celu nadania im zupełnej przejrzystości, jak również zestawienie i rozważenie ich wyników stanowią treść niniejszej pracy.

*) Gaz. Cukr. 64, 1929 r., str. 573.

Objektem pomiarów była siła napięcia warstwy powierzchniowej roztworów wodnych poszczególnych produktów rafinerskich; skład ich był równolegle badany, przynajmniej w zakresie procentowej zawartości substancji suchej, sacharozy, ciał redukujących i innych niecukrów, jak również czystości, odczynu, względnie rendement i barwy.

Metodyka pomiarów wypływała z samego założenia wykonania pomiarów porównawczych, z konieczności stabilizowania licznych warunków, wpływających na stan warstwy powierzchniowej układów tak złożonych, jakiemi były badane roztwory, które zawierały lub mogły zawierać większe lub mniejsze ilości ciał w stanie rozproszenia koloidalnego; zależała ona również od właściwości przyrządu użytego do pomiarów.

Przedewszystkiem należało unormować w odpowiednim dla celów porównawczych kierunku samo zbieranie materjału, przeznaczonego do pomiarów, wyłączając wszelką możliwą jego przygodność. Mając to na względzie, wykonywano pomiary krok w krok za biegiem fabrykacji, w ścisłym i stałym z nią kontakcie. Badane produkty łączył ścisły związek genetyczny: badane odcieki pochodziły bezpośrednio od zbadanych już cukrzyc, te zaś ostatnie — z wyższych odcieków, których napięcie powierzchniowe wymierzono poprzednio i t. d.[1]).

Otrzymywane w ten sposób z pomiarów wielkości stawały się wyrazem liczbowym napięcia powierzchniowego kolejnych ogniw tego samego łańcucha fabrykacyjnego.

Sam pomiar odbywał się zawsze w tych samych, określonych i niezmiennych warunkach stężenia, temperatury i powierzchni właściwej roztworu, przyczem napięcie powierzchniowe było oznaczane, jako *napięcie statyczne*, t. j. po dojściu warstwy powierzchniowej do stanu równowagi adsorpcyjnej.

Miało to szczególnie ważne znaczenie dla naszych pomiarów, jako pomiarów porównawczych, wiadomo bowiem, że roztwory powierzchniowo czynne, do których po większej części należały badane roztwory produktów rafinerskich, wykazują zmienność napięcia powierzchniowego w czasie. Warstwa powierzchniowa roztworów, zawierających ciała powierzchniowo czynne[2]), występuje wobec tych ciał w roli adsorbenta płynnego, przyciągającego je do siebie z głębi roztworu. Ten proces wchłaniania wymaga pewnego większego lub mniejszego przeciągu czasu, zależnego od całego splotu najrozmaitszych czynników, warunkujących wewnętrzny stan roztworu, i ma swoją granicę, zakreśloną określonem ustosunkowaniem stężeń w warstwie powierzchniowej i w całej reszcie roztworu. Stężenie „powierzchniowe" i stężenie „objętościowe" pozostają najprawdopodobniej różne, nawet po osiągnięciu ogólnej równowagi roztworu, gdyż różne są warunki, w których przebywają cząsteczki warstwy powierzchniowej i cząsteczki, znajdujące się w głębi roztworu, chociażby tylko w stosunku do sił przyciągania międzycząsteczkowego. Na przebieg tego procesu „nasycania" warstwy powierzchniowej wpływa w wysokim stopniu stan rozproszenia, wymiary przyciąganych do po-

[1]) Pewne trudności w osiągnięciu zupełnej współmierności oznaczeń napotkaliśmy dla ulepów rafinowanych przed i po filtracji kostnej. Trudności te zostały jednak usunięte, wskutek chwilowego ułożenia się fabrykacji w sprzyjającym dla naszych celów kierunku: przez pewien czas mianowicie kierowano ulepy z niektórych klarownic na oddzielne cedzidła i osobną baterję filtrów kostnych; ułatwiło to nam osiągnięcie wspomnianej współmierności w wysokim stopniu, przynajmniej w granicach faktycznej możliwości.

[2]) Obniżające napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika (w danym razie wody).

wierzchni roztworu cząsteczek; pod tym względem następuje jakgdyby swego rodzaju ich selekcja, a w masie wewnętrznej roztworu tworzy się cała skala odmiennych stężeń różnych składowych jego części. W miarę zwiększającej się coraz bardziej koncentracji ciał powierzchniowo czynnych w warstwie powierzchniowej roztworu, aż do osiągnięcia określonego maximum stężenia tych ciał, napięcie powierzchniowe coraz bardziej spada, dążąc w kierunku odpowiedniego minimum. Czas, potrzebny do nasycenia warstwy powierzchniowej i ustalenia się wielkości jej napięcia powierzchniowego, jest dla różnych roztworów różny i może być określony (w pewnych granicach) tylko na drodze doświadczalnej. W międzyczasie więc działają napięcia powierzchniowe, dające przy pomiarze wartości wogóle zmienne, a w szczególe malejące, tak zwane *napięcia dynamiczne*, dążące ostatecznie do pewnej wartości stałej, będącej wyrazem z. zw. *napięcia statycznego*.

Napięcia dynamiczne, jako przejściowe i zmienne, nie nadają się oczywiście do pomiarów porównawczych, dla których miarodajnem jest tylko napięcie ustalone, charakterystyczne, a więc tylko *napięcie statyczne*. Oznaczenie napięcia statycznego jest dość kłopotliwe; droga do niego prowadzi przeważnie przez szereg „oznaczeń dynamicznych" i wymaga zachowania pewnych dodatkowych warunków.

Z pomiarów wstępnych dla różnych produktów rafinerskich wynikało, że czas, niezbędny dla dojścia warstwy powierzchniowej do stanu równowagi adsorpcyjnej, jest dla roztworów wyższych produktów znacznie krótszy, dla niższych zaś znacznie dłuższy. Ponieważ nie można zgóry przewidzieć, czy dany roztwór produktu wyższego zawiera, czy też nie zawiera większej lub mniejszej ilości ciał powierzchniowo czynnych, traktowaliśmy wszystkie badane roztwory, jako roztwory powierzchniowo czynne, stosując do wszystkich roztworów bez wyjątku ten sam dłuższy okres początkowego stania w naczyńku pomiarowem. Sposób postępowania pod tym względem był w szczegółach następujący.

Po przyrządzeniu roztworu o określonem stężeniu pozostawiono go w przykrytej kolbce Erlenmayer'a w spokoju przez trzydzieści minut, poczem roztwór energicznie skłócano i przelewano pewną jego część do naczyńka pomiarowego (miseczki kwarcowej o średnicy 40 *mm* i wysokości 18 *mm*), napełniając naczyńko zawsze do tej samej wysokości ($^2/_3$). Po dwudziestominutowem pozostawieniu w spokoju płynu w naczyńku pod przykryciem szklanem, ustawiano naczyńko pomiarowe z całą ostrożnością, aby nie poruszyć powierzchni znajdującego się w niem płynu, na stoliczku ruchomym tensiometru du Noüy i przystępowano do pierwszej serji kolejnych pomiarów, wykonywanych co $1\frac{1}{2}$—2 minuty. Bez względu na to, czy kolejne pomiary pierwszej serji dawały zbliżone, czy też różniące się pomiędzy sobą rezultaty, pozostawiano naczyńko z roztworem na stoliczku tensiometru w spokoju jeszcze przez dziesięć minut, poczem wykonywano drugą serję kolejnych pomiarów. O ile różnice pomiędzy oddzielnemi pomiarami drugiej serji nie przekraczały 0,1—0,2 *dyn/cm*, przyjmowano napięcie za statyczne i pomiar uważano za skończony. Jeśli jednak wykazywane różnice były większe, lub pomiary drugiej serji znacznie się różniły od pomiarów pierwszej serji, — rozpoczynano trzecią serję kolejnych pomiarów po nowem dziesięciominutowem staniu roztworu w naczyńku pomiarowem. Trzecia serja pomiarów rozwiązywała zazwyczaj sprawę definitywnie, dając kolejne rezultaty w granicach dopuszczalnych różnic, nawet dla takich silnie powierzchniowo czynnych roztworów, jak roztwory melasów rafinerskich.

Z pewnych jednak względów, przytoczony sumaryczny czas stania roztworu w naczyńku pomiarowem należało uważać nietylko za niezbędny, lecz jednocześnie jako maksymalny, przy dalszem bowiem przedłużaniu tego czasu pomiar zaczynał wykazywać zwyżkę napięcia powierzchniowego, co wskazywało, że stan warstwy powierzchniowej roztworu zaczynał ulegać nowym zmianom, odbywającym się, w stosunku do stężenia ciał powierzchniowo czynnych, w kierunku do poprzedniego wprost przeciwnym. Przy bliższej obserwacji roztworu łatwo było wykryć powstawanie mętów, tworzenie się osadu i t. d. Niepożądane te objawy znajdowały się, rzecz oczywista, w ścisłym, przyczynowym, wzajemnym związku: za długi czas stania roztworu wywoływał, stosownie do charakteru zawartych w roztworze koloidów, stopniową ich koagulację, przejście do większych skupień, widocznych już dla nieuzbrojonego oka, i opadanie ich na dno; odbywająca się koagulacja prowadziła do osłabienia stężenia ciał powierzchniowo czynnych w warstwie powierzchniowej badanego roztworu, skutkiem czego następował wzrost napięcia powierzchniowego. Dla uniknięcia niepożądanych tych komplikacyj, które zaobserwowaliśmy, coprawda, raz jedyny podczas wstępnych pomiarów, trzymaliśmy się wyżej opisanego sposobu postępowania. Dla ścisłości należy jeszcze zaznaczyć, że platynowo-irydowe strzemionko po każdej serji kolejnych pomiarów było zdejmowane, opłókiwane wodą destylowaną i osuszane; przy przejściu od roztworu jednego produktu do roztworu innego produktu strzemionko wygotowywano w ciągu pięciu minut w mieszaninie chromowej[1]), a następnie opłókiwano i osuszano.

Drugim czynnikiem fizycznym, który mógł wywierać wpływ na rezultaty pomiarów, było stężenie roztworu. Należało więc ujednostajnić ten wpływ, aby wszystkie badane roztwory znalazły się pod tym względem w tych samych, jednakowych warunkach.

Wpływ stężenia dla różnych roztworów jest wogóle różny; dla jednych ze wzrostem stężenia napięcie powierzchniowe wzrasta, dla innych — spada, wykazując w ostatnim wypadku przy pewnem stężeniu t. zw. minimum napięcia. Sam wzrost lub spadek napięcia powierzchniowego w różnych granicach stężenia, nawet dla tego samego roztworu, jest także różny; wyrażenie wzajemnej zależności tych dwóch czynników w formie zupełnie ścisłej jest, wobec tego, trudne. Wchodzą tu w grę własności roztworu, własności zawartych substancyj, stan samego ośrodka dyspersyjnego i stopień rozproszenia w nim ciał. Pod tym ostatnim względem swoisty wpływ na napięcie powierzchniowe, w zależności od stężenia, wywiera obecność w roztworze ciał powierzchniowo czynnych, obniżających napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika. W świetle tych, przypisywanych ciałom powierzchniowo czynnym, własności zrozumiałym się staje biegunowo przeciwny wpływ stężenia, ujawniający się w spadku lub wzroście napięcia powierzchniowego roztworów.

Roztwory powierzchniowo nieczynne wykazują wogóle względnie nieduży przyrost napięcia powierzchniowego i pewną jego ciągłość wraz ze wzrostem stężenia; nie mają t. zw. minimum. Takim jest np. roztwór

---

[1]) 15 cm^3 nasyconego w stężonym kwasie siarkowym roztworu $K_2 Cr_2 O_7$ dopełniano do litra stężonym kwasem siarkowym. Mieszaniny tej w stanie ciepłym używano również do płókania naczyńka pomiarowego, potrzebnych kolbek, biurety i t. d.

wodny chemicznie czystej sacharozy, która, jak to ostatecznie stwierdził prof. K. Smoleński, należy do ciał powierzchniowo nieczynnych[1]).

Dla roztworów powierzchniowo czynnych spadek napięcia powierzchniowego następuje bardzo szybko już przy względnie małych stężeniach, następnie nieco zwalnia swoje tempo; w pewnych granicach stężenia napięcie powierzchniowe wykazuje swoje minimum i z dalszym wzrostem stężenia nie ujawnia już wielkich zmian. Takie własności posiadają np. roztwory większości ciał o charakterze koloidów.

Dla interesujących nas roztworów wodnych produktów rafinerskich sprawa komplikuje się o tyle, że występuje tu działanie dwu czynników, wywołujących efekty wprost przeciwne: wzrost napięcia powierzchniowego wskutek działania sacharozy i jego spadek na skutek działania ciał powierzchniowo czynnych, zawartych w roztworze. Ujawniana więc przez pomiar wartość liczbowa napięcia powierzchniowego roztworów rafinerskich jest odpowiednikiem wypadkowej działania obu wspomnianych czynników, a nie wykładnikiem wpływu, wywieranego przez ciała powierzchniowo czynne na warstwę powierzchniową roztworu.

Przy pomiarach porównawczych, wykonywanych przy tych samych, jednakowych dla wszystkich roztworów stężeniach, sprawa łącznego wpływu wspomnianych czynników na napięcie powierzchniowe nie przestaje być złożoną, jednakże może być sprowadzoną do bardziej wąskich i określonych granic. Właściwie chodzi o wyprośrodkowanie takich granic stężeń, w których roztwory rafinerskie najczęściej ujawniają minimum swego napięcia powierzchniowego. Mając takie granice i biorąc pod uwagę podwyższające działanie sacharozy, można już zbliżyć się bardziej do jakiegoś jednego, określonego stężenia, najbardziej charakterystycznego co do napięcia powierzchniowego dla większości roztworów rafinerskich, a więc i najbardziej odpowiedniego dla pomiarów porównawczych. Ściśle biorąc, dla rozwiązania sprawy wyboru „stężenia porównawczego" należałoby dla każdego z produktów rafinerskich zosobna wykreślić krzywą σ — c, t. j. krzywą zależności napięcia powierzchniowego od stężenia i porównać te krzywe pomiędzy sobą. Z wykreślonych przez nas krzywych σ — c dla kilku produktów, stojących na różnych krańcach fabrykacji, wynikałoby, że „porównawczego Bx'a" należy szukać dla roztworów rafinerskich w granicach ich średnich stężeń 25° — 35° Bx'a, przy których najczęściej występuje najgłębsze minimum z względnie rzadkiem odchyleniem od tych stężeń. Z danych istniejących w literaturze[2]) najodpowiedniejszem dla produktów rafinerskich o wysokiej czystości byłoby stężenie 25%. Przy pomiarach porównawczych trzymaliśmy się stężenia 25° Bx'a, jako porównawczego, głównie ze względu na produkty wyższe.

Powracając jeszcze do wywieranego przez sacharozę na napięcie powierzchniowe wpływu, zauważymy, że wpływ ten mógłby być wyeliminowany z rezultatów pomiaru, naszem zdaniem, drogą rachunku. Mamy Bx, Ck i Q pierwotnego produktu, możemy więc wyliczyć zawartość sacharozy w każdym z jego roztworów wodnych o dowolnem stężeniu, albowiem czystość roztworów pozostaje ta sama[3]).

---

[1]) Prof. K. Smoleński i inż. M. Werkenthinówna. „Napięcie powierzchniowe roztworów wodnych chemicznie czystej sacharozy", Gaz. Cukr. **62**, 1928 r., str. 529.

[2]) Prof. K. Smoleński i inż. M. Werkenthinówna: „Napięcie powierzchniowe soków i produktów w cukrowniach i rafinerjach", Gaz. Cukr. **62**, 1928 r., str. 777.

[3]) Cukier w produkcie pierwotnym określamy z uwzględnieniem inwertu.

Przyjmując z dużym stopniem przybliżenia[1]), że wyliczona ilość sacharozy, znajdującej się w badanym roztworze, odpowiada jej stężeniu w indywidualnym roztworze wodnym i mając krzywą σ — c dla chemicznie czystej sacharozy, znajdziemy jej napięcie powierzchniowe, a więc i nadwyżkę, wywoływaną przy pomiarach przez jej obecność w badanym roztworze. W ten sposób można ułożyć tablicę poprawek na sacharozę dla różnych czystości roztworów rafinerskich przy tem samem stężeniu i dla różnych stężeń przy tej samej czystości. Dla melasu np. o czystości 60, przy jego roztworze o 25° Bx'a poprawka na sacharozę wyniosłaby 1,4 *dyn/cm*, a dla roztworu o 50° Bx'a 2,2 *dyn/cm* dla jego napięcia powierzchniowego σ w temp. 22° C.

Rzecz oczywista, że, rozpatrując każdy z produktów rafinerskich *jako taki*, robienie wspomnianych poprawek jest zupełnie zbyteczne, albowiem charakterystycznem dla niego napięciem pozostaje zawsze napięcie sumaryczne, wykazywane przez pomiar odpowiednio do składu produktu, stężenia i temperatury. Lecz poprawki te, wyodrębniając efekt, wywoływany obecnością w roztworze ciał powierzchniowo czynnych, ułatwiają wyśledzenie związku, zachodzącego pomiędzy zawartością tych ciał w produktach rafinerskich, a niektóremi objawami, występującemi w procesie fabrykacji, upraszczają i ułatwiają wnioskowanie, dając możność ściślejszej obserwacji, wzrastającej w przebiegu fabrykacji koncentracji tych ciał w produktach pośrednich. Prócz tego zdobywamy możność wykreślenia odrębnych krzywych σ — c dla ciał powierzchniowo czynnych, zawartych w produktach rafinerskich; krzywe te znacznie się różnią od takich krzywych dla samych produktów.

Wszystkie roztwory przeznaczone do pomiarów były przyrządzane w jednakowy sposób.

W wymytej ciepłą mieszaniną chromową i wypłókanej wodą destylowaną kolbie Erlenmayer'a z szeroką szyjką, odważano zawsze 25 *gr.* badanego produktu, bez względu na jego stan ciekły, czy stały, i rozcieńczano do 25° Bx'a. Kostek, lasek, krążków nie proszkowano (dla uniknięcia zanieczyszczeń), lecz rozrąbywano na drobniejsze kawałki i w tym stanie ważono w kolbie. Do rozcieńczania używano wody destylowanej o temperaturze 60—70° C, którą odmierzano do tej samej kolby z biurety, poprzednio wypłókanej ciepłą mieszaniną chromową. Potrzebna ilość wody była obliczana ze wzoru:

$$x\,cm^3\,H_2O = \left(\frac{\text{Bx produktu} \times 100}{\text{Bx roztworu}} - 100\right) : 4.$$

Rozpuszczania dokonywano zapomocą poruszania kolby bez mieszania płynu pałeczką. Po oziębieniu do 20—22° C sprawdzano Bx na refraktometrze Goerz'a, poczem, przykrywszy kolbę wymytą w powyższy sposób pokrywą porcelanową, pozostawiano płyn w spokoju na ½ godziny aż do pomiaru.

Napięcie powierzchniowe pozostaje w zależności również od temperatury, malejąc wprost proporcjonalnie do jej wzrostu. W ten sposób dla każdej danej chemicznie czystej cieczy indywidualnej napięcie powierzchniowe przy określonej temperaturze jest wartością stałą i może być wyliczone dla każdej innej temperatury. Tak zwana poprawka na temperaturę dla wody destylowanej przy pomiarach napięcia powierzchniowego wynosi podług instrukcji amerykańskiej

$$\sigma_{22} = \sigma_t + 0{,}17\,(t - 22) = 73\ dyn/cm.$$

[1]) Dla roztworów wodnych produktów *rafinerskich.*

czyli woda destylowana w temperaturze 20° C posiada napięcie powierzchniowe

$$\sigma_{20} = 73 - 0{,}17\,(20 - 22) = 73{,}34\ dyn/cm.$$

Dla roztworów wodnych produktów cukrowniczych poprawki na temperaturę nie zostały jeszcze obliczone i przy pomiarach napięcia powierzchniowego wspomnianych roztworów stosujemy poprawki te same, jak dla wody destylowanej, przeliczając napięcie powierzchniowe zawsze na tę samą, raz obraną dla wszystkich oznaczeń temperaturę, możliwie mało różniącą się od faktycznej temperatury pomiaru. W naszych oznaczeniach trzymaliśmy się temperatury 22° C, przy jej wahaniach w granicach od 22 — 25° C.

Woda destylowana (bezpośrednio płynąca z destylatora laboratoryjnego), używana do wszystkich czynności związanych z pomiarem napięcia powierzchniowego, miała napięcie powierzchniowe 72,5 *dyn/cm* w temperaturze 25° C czyli 73,01 *dyn/cm* w temp. 22° C, jako podstawowej.

Pomiary wykonano angielskim tensiometrem du Noüy nowej konstrukcji firmy „Cambridge Instrument Company Ltd." przy stosowaniu t. zw. „nowej metody", uwzględniając ciężar kropelek lub błonki badanego roztworu, pozostających na kółeczku. Kółeczko miało obwód 4 *cm*. Przyrząd kilka razy kalibrowano zapomocą ciężarków analitycznych dla 0,5 *gr* i 0,5 + 0,1 *gr* podług wzoru

$$\text{dla } 0{,}5\,gr = \frac{0{,}5 \times 981}{2 \times 4} = 61{,}31\ dyn/cm.$$

$$\text{dla } 0{,}6\,gr = \frac{0{,}6 \times 981}{2 \times 4} = 73{,}58\ dyn/cm.$$

Wartość liczbowa napięcia powierzchniowego σ w dynach odczytywana była bezpośrednio na skali przyrządu i po przeliczeniu wyrażana jako σ_w w procentach od napięcia powierzchniowego wody destylowanej w tej samej temp., t. j. 22° C.

Wyniki pomiarów zestawione zostały w obok podanej tablicy i uwidocznione na kilku specjalnych wykresach.

Oddzielne produkty ułożono grupami, stosownie do rzutów i odpowiednio do biegu fabrykacji. W ten sposób tablica ilustruje podział na rzuty, przyjęty w fabryce, i jednocześnie ułatwia orjentowanie się w ogólnym związku, istniejącym pomiędzy kolejnemi rzutami, i oddzielnemi produktami. Obok napięcia powierzchniowego, wyrażonego jako σ_w, t. j. w procentach od napięcia wody destylowanej ($\sigma_1 = 73{,}0$ *dyn/cm* dla temperatury 22° C) podany został skład chemiczny badanych produktów, co znacznie rozszerza możność wnioskowania na zasadzie wyników dokonanych pomiarów.

Przy pierwszem spojrzeniu na wspomnianą tablicę dostrzega się łatwo, że wszystkie produkty, stojące na wyższych szczeblach fabrykacji, mają wysokie napięcie powierzchniowe, którego wartości liczbowe spadają w miarę zbliżania się ku końcowemu jej stadjum w kierunku melasu rafinerskiego. Jednocześnie widzimy, że granice wahań napięcia powierzchniowego w rafinerji, branej jako całość, są dość szerokie i odpowiadają liczbom $\sigma_w = 102{,}9$ dla rafinady i $\sigma_w = 68{,}9$ dla melasu. W tych samych mniej więcej granicach leżą czystości pośrednich produktów rafinerskich, zawartych między dwoma krańcami: rafinadą o czystości 100,0 i melasem o czystości 62,2. W granicach oddzielnych grup występuje nawet pewna

lokalna współmierność pomiędzy napięciem powierzchniowem a czystością dla różnych produktów rafinerskich: odcieki np. mają zawsze napięcie powierzchniowe niższe, mączki zaś wyższe od napięcia powierzchniowego cukrzyc, z których pochodzą, podobnie jak ma to miejsce dla ich czystości.

Dalsze rozpatrywanie tablicy ujawnia jednak istnienie pewnych sprzeczności właśnie w płaszczyźnie wzajemnej zależności napięcia powierzchniowego i czystości; widzimy, że niektóre produkty o wysokiej czystości wykazują napięcia powierzchniowe znacznie niższe, niż inne produkty tej samej, a nawet mniejszej czystości. Ma to miejsce przedewszystkiem dla kryształu białego III rzutu (t. zw. I B), stanowiącego w przebiegu rafinowania punkt zwrotny, zawracanego zpowrotem do klarownicy rafinadowej i mającego przy wysokiej czystości (99,8) napięcie powierzchniowe znacznie niższe od napięcia powierzchniowego produktów tej samej, a nawet niższej czystości. Występuje to z całą jaskrawością dla pudru rafinadowego, który przy wysokiej czystości (99,6—99,8) wykazuje napięcie powierzchniowe zbliżające się niemal do wartości napięcia powierzchniowego melasu; niskie napięcia wykazują również ulepy rafinadowe przed filtracją. Sprzeczności te są jednak tylko pozorne, przynajmniej w stosunku do wspomnianego kryształu i ulepów. Występują one w rafinerji na tle wysokich napięć powierzchniowych, właściwych całej grupie produktów, podlegających w procesie rafinowania działaniu czynników dodatkowych (filtracja kostna), które wywołują znaczny wzrost napięcia powierzchniowego, a wywierają względnie mały wpływ na podniesienie czystości. Stąd płynie otrzymywane z pozorów wrażenie, że w pewnych punktach fabrykacji zostaje przerwana ciągłość istniejącego naogół dla produktów rafinerskich związku pomiędzy ich napięciem powierzchniowem a czystością.

Kryształ, o którym mowa, w stosunku do kryształów konsumcyjnych, wyrabianych w cukrowniach, posiada napięcie powierzchniowe nawet nieco wyższe od nich; tymczasem, rozpatrywany w świetle wysokich napięć pewnej grupy produktów rafinerskich odpowiedniej czystości, nie może być już zaliczony do produktów o wysokiem napięciu powierzchniowem. Co dotyczy pudru rafinadowego, to przejawiająca się dla niego zupełna odwrotność pomiędzy czystością, a wykazywanem napięciem powierzchniowem stanowi w rafinerji jedyny wyjątek, który stawiamy narazie za nawias.

Dla uwypuklenia wahań napięcia powierzchniowego produktów rafinerskich w stosunku do ich czystości podajemy wykres (Rys. 86).

Wykres sporządzony został w ten sposób, że ważniejsze z wykazanych w tablicy produktów rafinerskich[1]) uszeregowane zostały na osi odciętych podług ich spadających spółczynników czystości, począwszy od rafinady, a kończąc na melasie; kolejne więc cyfry na osi odciętych oznaczają miejsca, zajmowane we wspomnianym szeregu przez poszczególne produkty. Na osi rzędnych odłożono odpowiednie czystości. W ten sposób powstała krzywa QQ spadających czystości.

Na tejże osi rzędnych odłożono napięcia powierzchniowe σ_w odpowiednich produktów, oznaczone przy 25° Bx'a roztworu i temp. 22° C. Powstała dzięki temu krzywa σ_w — σ_w ich napięć powierzchniowych. Ogólny charakter krzywej $Q\,Q$ był, oczywiście, zgóry wiadomy i wypływa

[1]) Dla uproszczenia wykresu podano z odcieków, tam gdzie było ich dwa, tylko odciek zielony, jako charakterystyczny dla następnego rzutu.

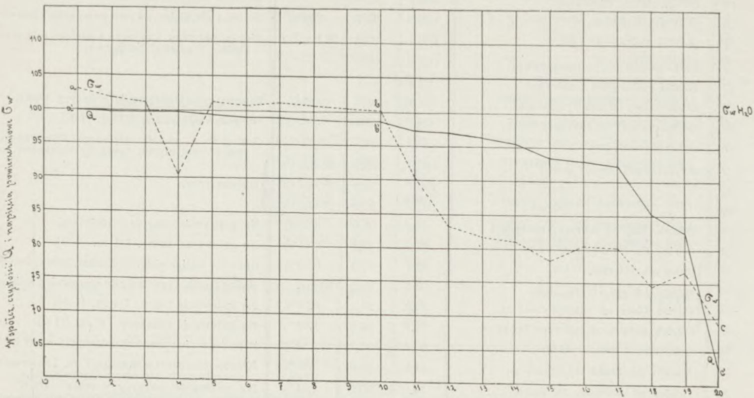
Odpowiednie czystości Q i napięcia powierzchniowe σ_w dla produktów z wykresu wykazane są w tablicy.

TABLICA.

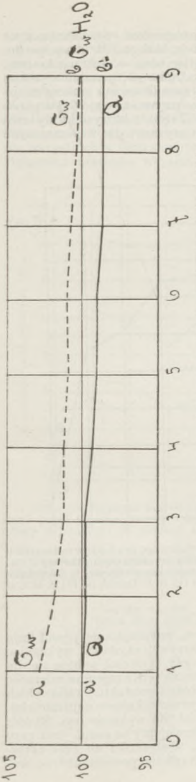
Napięcia powierzchniowe σ_w roztworów wodnych produktów rafinerskich określone przy stężeniu 25° Bx'a w temp. 22° C.

Nr.	Nazwa produktu	σ_w	Spółcz. czystości Q	Subst. redukujące	Uwagi
1		89,8			
2	Kryształy białe z cukrowni	87,5	99,8	38 *mg. Cu*	Cukrów surowych w bież. kamp. nie przerabiano.
3		86,5			
4		85,6			
5	Ulep rafinadowy przed cedzeniem . .	81,5	98,9	39 *mg. Cu*	
6	Ulep rafinadowy po cedz. mechan. . .	91,1	99,0	39 *mg. Cu*	
7	Ulep rafinadowy po filtr. kostn. . . .	100,8	99,2	37 *mg. Cu*	
8	Cukrzyca rafinadowa z warnika . . .	101,1	99,2	39 *mg. Cu*	
9	Ulep zabiałowy przed cedzeniem . . .	86,8	99,2	30 *mg. Cu*	
10	Ulep zabiałowy po cedz. mechan. . . .	94,4	99,3	30 *mg. Cu*	
11	Ulep zabiałowy po filtr. kostn.	101,2	99,5	26 *mg. Cu*	Na 3, 4, 5, 6 i 7 zalewki główrafin. i na 2 zalewki na wirówki kostkowe.
12	Rafinada passburgowa w głowach . .	102,9	—	—	
13	Kostki rafinadowe piłowane	101,5	—	—	
14	Puder-rafinadowy	79,4	99,8	42 *mg. Cu*	
15	Kostki rafinadowe rąbane	100,7	—	—	
16	Kandys ze stołów rafinadowych . . .	93,0	98,7	0,07 %	
17	Odciek biały od głów rafinad.	100,9	99,0	—	Na 1 i 2 zalewki głów rafinadowych.

18	Odciek zielony po wyższych zalewkach .	100,2	98,9	0,10 %	Materjał na gotowanie cukrz. kostkowej.
19	Odciek zielony filtrowany	100,1	98,8	0,10 %	Materjał na gotowanie cukrz. melisowej.
20	Cukrzyca kostkowa	100,6	98,7	0,19 %	Gotow. z odc. zielon. od głów po wyższych zalewk.
21	Mączka kostkowa	101,9	99,9	38 *mg. Cu*	Bielona bez pary. 1 zalewka z odcieku od cukrz. kostk.; 2 zalewki zabiałowe.
22	Laski prasowane po passburgach . . .	100,6	—	—	
23	Kostki rafinadowe prasowane	100,8	—	—	
24	Odciek biały od cukrzycy kostk. . . .	95,3	98,5	0,22 %	Zawracany na gotowanie cukrzycy kostk.
25	Odciek zielony od cukrzycy kostk. . . .	90,2	97,2	0,39 %	Na gotowanie cukrz. III rz. (I B).
26	Cukrzyca melisowa	100,3	98,7	0,24 %	Gotowana z odcieku zielonego filtrowanego; rzut równoległy do cukrzycy kostkowej.
27	Kryształ rafinowany gruby	100,9	99,9	32 *mg. Cu*	Bielone parą.
28	„ „ średni	100,7	99,9	32 *mg. Cu*	
29	„ „ drobny	100,7	99,9	32 *mg. Cu*	
30	Odciek biały od cukrzycy melisowej . .	93,9	98,0	0,29 %	Na gotowanie cukrzycy melisowej.
31	Odciek zielony od cukrzycy melis. . . .	81,1	95,5	0,64 %	Na gotowanie cukrz. III rz. (I B).
32	Cukrzyca III rzutu (I B)	83,1	97,0	0,50 %	Gotow. z odciek zielon. od cukrz. kostk. i melis.
33	Kryształ biały III rz. (I B)	90,3	99,8	38 *mg. Cu*	Bielony parą; zawracany do klarownicy rafinad.
34	Odciek biały od cukrzycy III rz. . . .	82,3	96,4	0,32 %	Na gotowanie cukrz. III rz. (I B).
35	Odciek zielony od cukrzycy III rz. . . .	78,2	93,6	1,04 %	Na gotowanie cukrzycy IV rz. (II B).
36	Cukrzyca IV rzutu (II B)	80,4	92,7	2,54 %	Z odcieku zielonego od cukrz. III rz, (I B).
37	Mączka IV rzutu (II B)	81,5	96,3	0,65 %	Klarowana razem z mączką V rz. i zawracana na gotowanie cukrzycy klarówkowej.
38	Odciek od cukrzycy IV rzutu	74,5	85,2	4,51 %	Na gotowanie cukrzycy V rzutu (III B).
39	Cukrzyca V rzuzu (III B)	76,7	82,7	4,93 %	Z odcieku od cukrz. IV rz. (II B).
40	Mączka V rzutu (III B)	80,1	92,2	1,26 %	Jak mączka IV rzutu.
41	Melas rafinerski	68,9	62,2	9,29 %	



Rys. 86. Krzywe czystości i napięcia powierzchniowego produktów rafinerskich. 1. Rafinada. 2. Mączka kostkowa. 3. Kryształ rafinowany. 4. Kryształ biały III rz. (I B). 5. Zabiał po filtr. kostnych. 6. Ulep rafinowany po filtrach kostnych. 7. Cukrzyca rafinadowa. 8. Cukrzyca kostkowa. 9. Cukrzyca melisowa. 10. Odciek zielony filtrow. od główk. 11. Odciek zielony od cukrzycy kostkowej. 12. Cukrzyca III rzutu (I B). 13. Mączka IV rzutu (II B). 14. Odciek zielony od cukrzycy melisowej. 15. Odciek zielony od cukrzycy III rzutu (I B). 16. Cukrzyca IV rzutu (II B). 17. Mączka V rzutu (III B). 18. Odciek od cukrzycy (II B). 19. Cukrzyca V rzutu (III B). 20. Melas rafinerski.



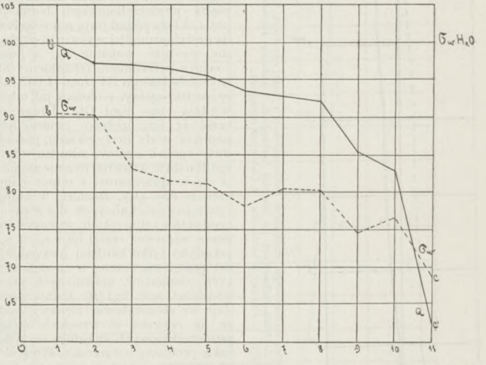
Rys. 87. Krzywe czystości i napięcia powierzchniowego produktów rafinerskich o wyższej czystości. 1. Rafinada. 2. Mączka kostkowa. 3. Kryształ rafinowany. 4. Zabiał. 5. Ulep rafinadowy po filtracji kostnej. 6. Cukrzyca rafinadowa. 7. Odciek zielony od głów. 8. Cukrzyca kostkowa. 9. Cukrzyca melisowa.

z samego założenia; należy tylko zauważyć, że dla wyższych czystości wykazuje ona bardzo łagodny spadek, dla niższych — coraz większe i gwałtowniejsze zniżki.

Rozpatrując bliżej interesującą nas głównie krzywą σ_w — σ_w zauważymy, że ma ona ten sam ogólny charakter (spadający), jak krzywa *QQ*, uwydatniając jednak w znacznie większym stopniu wszelkie zmiany napięcia powierzchniowego. Jedna jej część *ab* leży ponad linją napięcia wody destylowanej[1]) i wykazuje względnie nieduże wahania σ_w, z gwałtownem załamaniem (spadkiem) dla kryształu białego III rzutu (I B) i mały spadek ogólny, podobnie jak odpowiednia część linji *QQ*. Druga jej część *bc* leży głęboko poniżej linji napięcia wody destylowanej, posiada duży spadek ogólny, zdradza w tym spadku duże wahania, lecz nie znajduje się w sprzeczności z odpowiednią częścią linji *QQ*. Różnice w napięciach powierzchniowych dla różnych produktów rafinerskich, wykazywane przez oddzielne części linji σ_w — σ_w, jakgdyby tylko bardziej uwypuklają lub pogłębiają różnice w czystościach tych produktów, ujawnianych przez oddzielne części linji *QQ*. Jednocześnie daje się skonstatować ciekawy fakt, że na odcinku *ab* wysokich napięć powierzchniowych znajdują się tylko takie produkty rafinerskie, które uległy już filtracji kostnej, albo pozostają z temi ostatniemi w bezpośrednim lub bardzo bliskim związku (prócz kryształu I B, który robi właśnie wyłom); druga zaś część *bc* linji σ_w — σ_w odpowiada napięciom powierzchniowym całej reszty produktów rafinerskich, stojących zdala od filtracji kostnej, lub przed nią. W związku z filtracją kostną zarysowuje się linja podziału wszystkich produktów rafinerskich na dwie wielkie grupy: produktów o wysokiem napięciu powierzchniowem i jednocześnie wysokiej czystości i produktów o niższem napięciu powierzchniowem i różnej (czasami wysokiej) czystości.

[1]) Napięcie wody destylowanej ($\sigma_w H_2O$) przyjęto za 100.

Na tle wyżej przytoczonego staje się zrozumiałem owo załamanie się krzywej napięć σ_w—σ_w w stosunku do kryształu białego I B, który, pochodząc od cukrzycy trzeciego rzutu, a więc będąc zdala od filtracji kostnej, nie powinien figurować wśród produktów odcinka *ab*, pomimo wysokiej swojej czystości. Przenosząc więc ten kryształ na należne mu czołowe miejsce wśród produktów odcinka *bc*, i przecinając krzywe σ_w—σ_w i QQ w punktach b i b', otrzymamy dwa wykresy (Rys. 87 i 88), z których każdy uwidoczni oddzielnie napięcia powierzchniowe i czystości dla wspomnianych dwóch grup produktów rafinerskich.

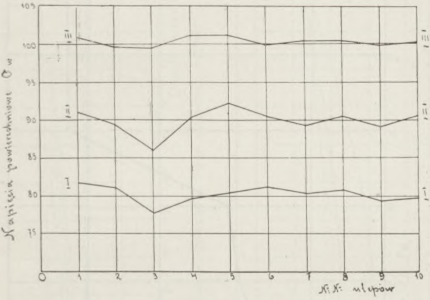


Rys. 88. Krzywe czystości i napięcia powierzchniowego produktów rafinerskich o niższej czystości. 1. Kryształ I B. 2. Odciek zielony od cukrzycy kostkowej. 3. Cukrzyca I B. 4. Mączka II B. 5. Odciek zielony od cukrzycy melisowej. 6. Odciek zielony od cukrzycy I B. 7. Cukrzyca II B. 8. Mączka III B. 9. Odciek od III B. 10. Cukrzyca III B. 11. Melas.

Na wykresie rys. 87 krzywa napięć σ_w—σ_w, znajdując się ponad linją napięcia wody destylowanej, biegnie obok krzywej czystości, wykazując wahania w granicach 102,9—100,3, podczas gdy czystości wahają się dla odpowiednich produktów od 100—98,7. Widoczną jest wzajemna zależność pomiędzy napięciem powierzchniowem i czystością produktów rafinerskich tej grupy, z wycieniowaniem przez napięcie powierzchniowe najsubtelniejszych różnic dla produktów tej samej czystości. Na wykresie rys. 88 (dla produktów stojących daleko od filtracji) obserwujemy to samo, lecz przy bardzo głębokiem położeniu krzywej σ_w—σ_w w stosunku do linji napięcia powierzchniowego wody destylowanej. Napięcia powierzchniowe wa-

hają się od 90,3—68,9, spółcz. czystości od 99,9—62,2, ujawniając większy rozmach wahań. Można więc ze słusznością twierdzić, że dla produktów rafinerskich, w granicach każdej z dwóch wielkich grup, istnieje pewna współmierność pomiędzy napięciem powierzchniowem a czystością.

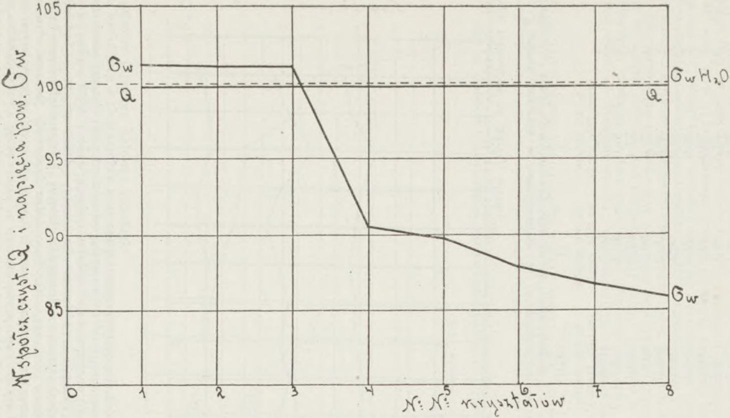
Ogromny wpływ filtracji kostnej, wywierany w kierunku podniesienia napięcia powierzchniowego produktu, u widoczniony jest na wykresie (Rys 89) dla 10 ulepów rafinadowych, których napięcie powierzchniowe było określane przed filtracją mechaniczną, po tej filtracji i po filtracji kostnej — dla wszystkich w tych samych warunkach pomiaru (25° Bx'a i temp. 22° C). Dołączona tabliczka wyjaśnia szczegóły.



Rys. 89. Napięcia powierzchniowe ulepów rafinadowych: I—I. Ulepy rafinadowe przed filtracją. II—II. Ulepy rafinadowe po filtracji mechanicznej. III—III. Ulepy rafinadowe po filtracji kostnej.

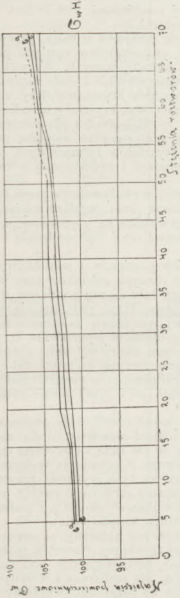
Wartości napięcia powierzchniowego σ_w (w procentach od napięcia powierzchn. wody destylowanej) *dla ulepów rafinadowych:*

	I	II	III
	σ_w dla ulepów przed filtr. mech.	σ_w dla ulepów po filtr. mech.	σ_w dla ulepów po filtr. kostnej
1	81,5	91,1	100,8
2	81,0	89,3	99,5
3	77,4	87,0	99,4
4	79,8	90,2	101,1
5	80,5	92,3	101,2
6	81,2	90,4	99,9
7	80,5	89,6	100,4
8	80,9	90,5	100,1
9	79,2	89,1	99,6
10	79,9	90,4	100,1

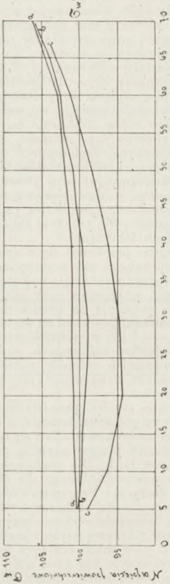


Rys. 90. Napięcia powierzchniowe kryształów białych: 1, 2, 3 Kryształy rafinowane. 4. Kryształ biały I B. 5, 6, 7 i 8 Kryształy konsumcyjne z cukrowni.

Wykres nie wymaga bliższych wyjaśnień; dodamy tylko, że czystość pierwotnych ulepów rafinadowych (z klarownicy) wahała się od 98,7 do 98,9, a po filtracji kostnej od 99,1—99,3, napięcia zaś powierzchniowe σ_w od 77,4—81,5 dla pierwszych i 99,4—101,2 dla drugich; ostateczny więc wzrost napięcia wynosił ± 25% od napięcia ulepu pierwotnego.



Rys. 91. Napięcia powierzchniowe roztworów sacharozy i rafinady.



Rys. 92. Napięcia powierzchniowe roztworów ulepów zabiałowych. *aa.* Sacharoza. *bb.* Rafinada. *cc.* Rafinada.

Na wykresie rys. 90 podajemy napięcie powierzchniowe 8 kryształów białych o tej samej czystości 99,8—99,9, obojętnej reakcji i niezawierających inwertu.

Wartości napięcia powierzchniowego σ_w dla kryształów białych rafinowanych i nierafinowanych.

1) 100,9; 2) 100,7; 3) 100,7; 4) 90,3; 5) 89,8; 6) 87,5; 7) 86,5; 8) 85,6.

Kryształy 1, 2 i 3 są to kryształy *rafinowane* powstałe z cukrzycy melisowej, gotowanej z odcieku zielonego (od główi rafinadowych) po filtracji kostnej. Kryształ 4 jest to omawiany już kryształ biały I B, t. zw. „rafinerski", otrzymywany z cukrzycy rafinerskiej III rzutu, gotowanej z odcieków zielonych od cukrzycy kostkowej i melisowej. 5, 6, 7 i 8 są to kryształy białe, konsumcyjne z różnych cukrowni.

Na pierwszy rzut oka uderza w wykresie jaskrawa różnica, przejawiana przez grupę kryształów rafinowanych, pod względem napięcia powierzchniowego, w stosunku do innych — nierafinowanych. Wszystkie trzy kryształy rafinowane (1, 2, 3) mają bardzo wysokie i stałe napięcie powierzchniowe σ_w = 100,9—100,7 (dla badanych kryształów leży ono ponad linją napięcia wody destylowanej), tymczasem kryształy nierafinowane wykazują napięcia znacznie niższe σ_w = 90,3—85,6 i dla różnych kryształów różne. Wskazuje to, że pomiary porównawcze napięcia powierzchniowego dają możność odróżniania kryształów rafinowanych od nierafinowanych, drobiazgowej wprost klasyfikacji i objektywnej oceny różnych gatunków kryształów białych.

Widzieliśmy już to w stosunku do efektu, wywoływanego przez filtrację kostną, a ujawnionego z całą jaskrawością przez pomiary napięcia powierzchniowego produktów rafinerskich. Stwierdza to użyteczność takich pomiarów dla praktyki rafinerskiej i nasuwa myśl wprowadzenia ich do kontroli fabrycznej.

Pragnąc przekonać się o zgodności takich pomiarów z subjektywną oceną wprawnego oka w stosunku do jakości różnych gatunków tego samego produktu rafinerji, wykonaliśmy jeszcze cały szereg pomiarów dla niektórych produktów przy różnych stężeniach, dążąc jednocześnie do bliższego poznania na drodze doświadczalnej wzajemnej zależności napięcia powierzchniowego od stężenia. Dało to możność wykreślenia krzywych σ_w—c i ich wypośrodkowania. W tym celu obraliśmy kilka gatunków produktów rafinerskich, stojących na przeciwnych krańcach fabrykacji, mianowicie rafinadę, zabiał i melasy rafinerskie, a również puder, jako produkt wykazujący (jak wspominaliśmy już o tem) pewne cechy wyjątkowości.

Wykres rys. 91, przedstawia 2 rafinady ledwo różniące się pomiędzy sobą z wyglądu zewnętrznego; różnice te są niemal nieuchwytne dla najwprawniejszego nawet oka i są tak subtelne, że nie dają się wyrazić słowami; jednak pomiar napięcia powierzchniowego rejestruje je w formie określonych liczb. Dla porównania podajemy na tym wykresie krzywą napięcia powierzchniowego dla chemicznie czystej sacharozy podług pomiarów Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Polsce[1]) do 50% i podług naszych (tej samej sacharozy) od 50—70% (linja kropkowana).

Jak wskazuje wykres, krzywe dla wyborowej rafinady są niemal identyczne z krzywą napięć chemicznie czystej sacharozy. Nawet w szczegółach, t. j. w granicach tych samych stężeń, zachowują one podobny charakter; wogóle leżą nieco niżej od krzywej σ_w dla sacharozy i w danym wypadku jedna więcej, druga mniej, stosownie do różni cindywidualnych

[1]) Prof. K. Smoleński i inż. M. Werkenthinówna. Napięcie powierzchniowe roztworów wodnych sacharozy. Gaz. Cukr. **62**, 1928 r., str. 529.

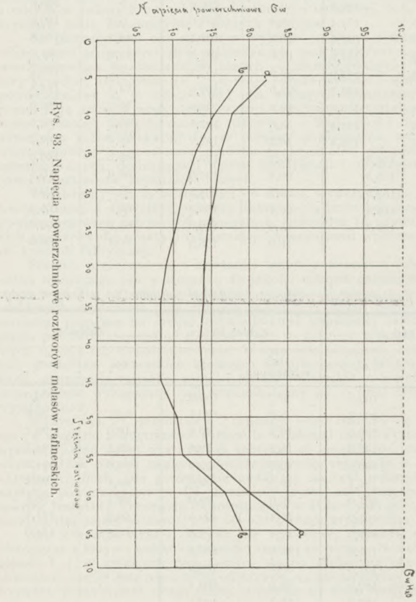
Napięcia powierzchniowe roztworów wodnych chem. czystej sacharozy i rafinady

Sacharoza *aa*		Rafinada *bb*		Rafinada *cc*	
Stężenia roztworu w %	σ_w w % od σ wody	Bx refraktom.	σ_w w % od σ wody	Bx refraktom.	σ_w w % od σ wody
0	100,0	0	100,0	0	100,0
4,85	101,4	5,0	101,0	5,0	100,6
10,0	101,6	10,1	101,4	10,0	100,8
14,9	101,9	15,1	101,5	15,0	101,0
19,8	103,0	20,2	102,3	20,1	101,4
24,9	103,3	25,0	102,5	24,9	101,8
29,8	103,3	29,9	102,6	30,0	102,0
40,0	104,4	35,0	103,1	35,0	102,6
50,2	104,4	40,3	103,7	40,1	102,7
50,1	104,3	45,1	103,7	45,2	103,0
55,1	105,3	50,2	104,0	50,0	103,5
60,1	105,9	55,1	104,5	55,1	104,0
65,2	106,5	60,1	105,3	60,0	105,0
70,1	107,3	65,0	106,0	65,0	105,6
		70,0	106,5	70,1	106,0

Napięcia powierzchniowe roztworów wodnych zabiałów σ_w w % od σ wody.

Zabiał *aa*		Zabiał *bb*		Zabiał *cc*	
Bx refraktom.	σ_w	Bx refraktom.	σ_w	Bx	σ_w
0	100,0	0	100,0	0	100,0
5,0	100,2	5,0	100,1	5,0	98,8
10,1	100,5	10,0	99,8	10,0	96,2
15,1	100,9	15,1	99,6	20,1	94,3
20,0	100,9	20,2	99,2	30,0	94,9
25,2	101,1	25,0	99,0	40,1	96,3
30,0	101,0	30,0	99,0	50,1	98,5
35,0	101,2	35,1	99,5	60,0	101,2
40,1	101,3	40,1	99,8	66,8	104,0
45,0	101,6	45,0	100,3		
50,0	102,0	50,0	100,9		
55,0	102,5	55,0	102,1		
60,0	102,8	60,1	102,5		
65,1	104,6	65,0	104,0		
70,1	106,2	69,5	105,9		

badanych egzemplarzy. Z dużem przybliżeniem możnaby uważać roztwór rafinady za roztwór chemicznie czystej sacharozy. Niezawsze jednak krzywe napięć powierzchniowych roztworów rafinady i chemicznie czystej sacharozy znajdują się w tak bliskiem z sobą sąsiedztwie. Bywa rafinada i rafinada. Badana tak zwana „ołowiana" rafinada, której wykresu nie podajemy, albowiem oznaczenie było wykonane tylko przy



Rys. 93. Napięcia powierzchniowe roztworów melasów rafinerskich.

jednem stężeniu (25° Bx.), wykazała duży spadek napięcia powierzchniowego, czego można było się spodziewać z jej zewnętrznego wyglądu. Jej ołowiany habitus stał prawdopodobnie w związku z pewną zawartością

substancyj koloidalnych, których wpływ na jej napięcie powierzchniowe podkreślił tensiometr.

Ulepy zabiałowe badaliśmy w trzech różnych odmianach, wybranych celowo dla wyśledzenia różnic w ich napięciu powierzchniowem. Krzywe ich napięć uwidocznione są na rys. 92.

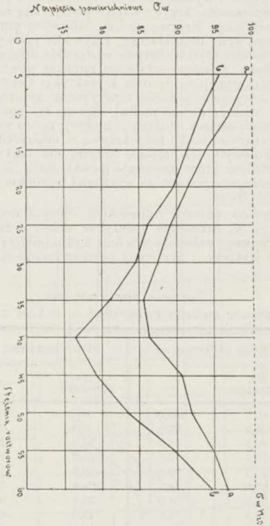
Zabiał *aa* był zabiałem idealnym, o dużym ogniu, zupełnej klarowności i bezbarwności. Zabiał *bb* posiadał mniejszy ogień, nie różniąc się poza tem niczem od poprzedniego. Zabiał *cc* miał wygląd martwy, najwyraźniej opalizował i wykazywał słabe zabarwienie, był produktem nienormalnym. Odpowiednie krzywe napięć podkreślają najwyraźniej różną jakość tych produktów. Krzywa *aa* leży całkowicie ponad linją napięcia powierzchniowego wody destylowanej, krzywa *bb* już wykazuje minimum napięcia, choć bardzo płytkie, krzywa *cc* ujawnia dość duży spadek i posiada dość głęboko położone minimum napięcia powierzchniowego. Pomiary są w najzupełniejszej zgodzie z praktyką. Ostatni zabiał *cc* jako *typowo* nienormalny mógł powstać z przygodnie gorszego materjału (odpadki rafinady, większa dawka pudru), użytego na jego wytworzenie, jak również z pewnych usterek w filtracji kostnej, na co wskazuje jego, dość słabe zresztą, zabarwienie. To też i krzywa *cc* odpowiadająca jego napięciom powierzchniowym, jest *typową* krzywą dla takich wyższych produktów rafinerskich, które zawierają pewną ilość ciał powierzchniowo czynnych. Zaznaczymy jeszcze, że wykazane minimum leży w granicach stężenia 20—25° Bx'a.

Przechodząc do melasów rafinerskich, których dwie krzywe napięć podane są na rys. 93, nadmienić należy, że melasy różniły się czystością, zawartością substancyj redukujących oraz wykładnikiem wodorowym *pH*, a jak świadczą wykresy, i napięciem powierzchniowem.

Napięcia powierzchniowe roztworów melasów rafinerskich σ_w w % od σ wody.

Melas rafinerski *aa*		Melas rafinerski *bb*	
Bx refraktom.	σ_w	Bx refraktom.	σ_w
0	100,0	0	100,0
5,4	82,5	5,0	79,0
10,1	77,8	10,2	75,1
15,1	76,2	15,0	73,0
20,1	75,5	20,0	71,3
25,0	74,5	25,0	70,1
30,2	74,0	30,1	69,1
35,1	73,8	35,0	68,3
40,1	73,6	40,2	68,2
45,2	73,9	45,1	68,2
50,0	74,0	50,1	70,3
55,0	74,5	55,0	70,9
60,1	80,0	60,1	76,5
65,0	86,5	65,0	78,8
		70,0	80,5

Krzywe są zupełnie do siebie podobne pod względem charakteru ogólnego; obie wykazują szybki spadek początkowy i głębokie minimum w granicach stężenia 35—40° Bx'a i całkowicie leżą poniżej linji napięć powierzchniowych wody destylowanej, lecz jedna wyżej, druga niżej. Pewne przesunięcie minimum napięcia powierzchniowego w stronę większych stężeń, które wykazują badane melasy w stosunku do ujawnianego



Rys. 94. Napięcia powierzchniowe roztworów pudru rafinadowego.

minimum przez roztwory powierzchniowo czynne niektórych innych produktów rafinerskich (gorszy zabiał na rys. 92), przemawiałoby może za obraniem dla pomiarów porównawczych stężenia większego od 25° Bx., a mianowicie 30° Bx'a, wspomniane bowiem roztwory powierzchniowo czynne niektórych wyższych produktów, mające minimum napięcia powierzchniowego przy 20—25° Bx'a, utrzymują to minimum i przy 30° Bx'a.

Wykonywanie pomiarów napięcia powierzchniowego przy takiem stężeniu roztworów różnych produktów rafinerskich dałoby możność jeszcze lepszego wypośrodkowania indywidualnych cech, posiadanych przez te produkty pod względem wywieranego na napięcie powierzchniowe wpływu.

Na rys. 94 podajemy jeszcze dwie krzywe napięć powierzchniowych dla roztworów pudru rafinadowego.

Napięcia powierzchniowe roztworów pudru rafinadowego σ_w *w % od* σ *wody.*

Puder rafinadowy *aa*		Puder rafinadowy *bb*	
Bx refraktom.	σ_w	Bx refraktom.	σ_w
0	100,0	0	100,0
5,0	99,5	5,0	95,6
10,2	97,0	10,1	93,4
15,1	94,1	15,0	91,5
20,0	91,5	20,1	89,5
25,0	89,2	25,1	86,1
30,0	87,3	30,0	84,7
35,0	85,6	35,1	81,1
40,1	86,5	40,0	76,5
45,0	90,7	45,0	79,2
49,9	92,0	50,0	83,5
55,0	94,9	55,1	89,8
60,1	96,7	60,0	94,7

Krzywe wykazują z całą wyrazistością, że obydwa pudry zawierają substancje powierzchniowo czynne. Minimum napięcia powierzchniowego dla jednego jest płytsze, dla drugiego zaś głębsze i przesunięte w stronę większego stężenia, zupełnie podobnie jak dla melasu rafinerskiego. Rażącą sprzeczność pomiędzy wysoką czystością a wykazywanem niskiem napięciem powierzchniowem, która zachodzi w danym wypadku, a którą podkreśliliśmy już wyżej, można wytłumaczyć stopniem rozproszenia samego pudru. Puder właściwie stanowi rafinadę w stanie niemal rozpylenia; drobne więc jego cząsteczki rozwijają kolosalną powierzchnię właściwą, ułatwiającą wchłanianie z otoczenia substancyj powierzchniowo czynnych, obniżających następnie napięcie powierzchniowe roztworu. Prócz tego ulega on również pewnym zmianom na piłach. Wśród całej plejady produktów rafinerskich puder stanowi jedyny i jaskrawy wyjątek.

Pomiary napięcia powierzchniowego roztworów nie dają nam bezpośrednio możności wyliczenia ilości zawartych w tych roztworach ciał powierzchniowo czynnych, ujmują jednak jeden z przejawów ich działania w ściśle określony wyraz wywoływanego obniżania się napięcia powierzchniowego. Z drugiej strony te same ciała powierzchniowo czynne, przeważnie w postaci koloidów, wpływają ujemnie na przebieg niektórych procesów w fabrykacji cukru, obniżając jakość i wartość przerobową produktów; wpływ ten może się ujawnić w obniżeniu czystości. Porównywując te dwa

różne efekty, wywoływane przez jeden i ten sam czynnik, uchwycić można wzajemną ich zależność. Zależność ta, jak już widzieliśmy, istnieje; pomiary więc napięcia powierzchniowego roztworu dają nam nowy sposób oceny produktów fabrycznych pod względem ich jakości i wartości przerobowej. Sposób ten jest przytem o wiele bardziej subtelny, niż wszystkie inne dotychczas przyjęte. Rzecz oczywista, że na obniżanie się napięcia powierzchniowego mogą wywierać wpływ również i takie związki, które nie obniżają jednocześnie wartości przerobowej produktu; nie zmniejsza to jednak znaczenia i korzyści pomiarów w rafinerji, albowiem wspomniane związki, o ile należą do stałych składników produktów, spotykamy li tylko w dalszych produktach; o ile zaś noszą przygodny charakter, to wpłynąć mogą na oddzielne oznaczenia, a nie na cały szereg pomiarów, chociażby już tylko przez samą swoją przygodność.

W rezultacie dochodzimy do wniosku, że pomiary tensiometryczne napięcia powierzchniowego roztworów wodnych produktów rafinerskich, rozpatrywane pod kątem pożytku i możliwości zastosowania w rafinerji, *mogą przyczynić się do najściślejszej kontroli filtracji, a więc i do oceny zdolności adsorpcyjnej różnych gatunków węgla kostnego i węgli aktywowanych; dają możność najsubtelniejszego zróżniczkowania kryształów białych pod względem ich cech indywidualnych, a więc i objektywnej oceny; umożliwiają rozpoznanie najdelikatniejszych różnic wśród poszczególnych gatunków rafinady i odróżnienie jej od innych podobnych do niej z wyglądu produktów.*

Ogłaszając niniejszą pracę, pragnęliśmy przyczynić się w miarę możności do pomnożenia nielicznych dotychczas w tej dziedzinie doświadczalnych danych i jednocześnie wykazać pożytek i możność zastosowania pomiarów napięcia powierzchniowego w praktyce przemysłu rafinerskiego.

STRESZCZENIE.

Autor oznaczył statyczne napięcia powierzchniowe roztworów wszystkich produktów rafinerji D., stosując „nowy" tensiometr du Noüy i „nową" metodę pomiaru. Stężenie wszystkich roztworów było jednakowe i wynosiło 25° Bx; w pobliżu tego stężenia wyższe produkty rafinerskie wykazują minimum napięcia. Wyniki pomiarów zestawione są w Tablicy, podającej także spółczynniki czystości i zawartość substancyj redukujących oraz „uwagi". Rys. 86 podaje zestawienie dla różnych produktów (odłożonych na osi odciętych według numerów, w kolejności spadku spółczynników czystości, a więc Nr. 1 — rafinada, Nr. 20 — melas rafinerski): spółczynników czystości — ciągła krzywa *QQ* — i napięć powierzchniowych — krzywa punktowana $\sigma\sigma$. Zestawienie to uwidacznia korelację prostą między czystością i napięciem; wyjątek stanowi Nr. 4 (kryształ biały III rzutu). Odróżnić można dwie grupy produktów: 1) produkty wysokiej czystości, Nr. Nr. 1 — 10), stojące najbliżej rafinady, a więc także najbliżej filtracji kostnej, posiadają one napięcia powyżej 100 (za wyjątkiem Nr. 4, który też stoi zdala od filtracji kostnej) i 2) produkty niższej czystości (Nr. Nr. 11 — 20), stojące coraz to dalej od rafinady i od filtracji kostnej, mają one coraz to niższe napięcia. Rys. 87 podaje oddzielnie pierwszą grupę produktów (po wyłączeniu Nr. 4); Rys. 88 — drugą grupę (po dodaniu Nr. 4). Rys. 89 ilustruje wpływ cedzenia mechanicznego i filtracji kostnej na napięcie powierzchniowe ulepów rafinadowych: I-I — napięcia ulepów przed filtracją (σ_w ok. 80), II-II — po cedzidłach mechanicznych (σ_w ok. 90),

III-III — po filtracji kostnej (σ_w ok. 100). Rys. 90 ilustruje wpływ gatunku kryształu na napięcie: kryształy rafinowane (Nr. Nr. 1 — 3) mają napięcie powyżej 100, kryształy zwykłe (Nr. Nr. 4 — 8) — od 85 do 90. Na Rys. 91 mamy zależność napięcia od stężenia dla roztworów rafinad i chemicznie czystej sacharozy. Na Rys. 92 — to samo dla ulepów zabiałowych różnej jakości, ulep gorszy wykazał znacznie niższe napięcie; minimum napięcia przypada ok. 25° Bx. Rys. 93 podaje zależność napięcia od stężenia dla melasów rafinerskich, minimum przypada ok. 40° Bx. Rys. 94 — to samo dla roztworów pudru rafinadowego (z pił od piłowania głów); produkt ten, pomimo wysokiej czystości, posiada niskie napięcie i niską wartość rafineryjną.

Na zasadzie swych badań autor dochodzi do wniosku, że pomiary statycznego napięcia powierzchniowego roztworów produktów rafinerskich: mogą przyczynić się do najściślejszej kontroli filtracji, a więc i do oceny zdolności adsorpcyjnej różnych gatunków węgla kostnego i węgli aktywowanych; dają możność najsubtelniejszego zróżniczkowania, a więc i objektywnej oceny, kryształów białych pod względem ich cech indywidualnych; umożliwiają rozpoznanie najdelikatniejszych różnic wśród poszczególnych gatunków rafinady i odróżnienie jej od innych, podobnych do niej z wyglądu, produktów.

ALEXANDRE SZYMAŃSKI.

Déterminations comparatives de la tension superficielle des produits de raffinerie.

Résumé.

L'auteur détermina les tensions superficielles statiques pour des solutions de tous les produits de la Raffinerie D. en se servant du „nouveau" tensiomètre du Noüy et en procédant aux mesures par la „nouvelle" méthode. La concentration de toutes les solutions était la même, égale à 25 Brix; pour des concentrations rapprochées de 25 Brix les produits supérieurs de raffinerie ont un minimum de la tension superficielle. Les résultats des mesures sont recueillis dans une Table donnant en même temps les coefficients de pureté, la teneur en substances réductrices et des „remarques". La Figure 86 représente les coefficients de pureté — courbe continue OO et les tensions superficielles — courbe intermittante σσ pour les différents produits, représentés par les numéros correspondants sur l'axe des abscisses en ordre successif de la diminution des coefficients de pureté, ainsi: No 1 — sucre raffiné (pains de sucre), No 20 — mélasse de raffinerie. Une pareille confrontation met en évidence la simple corrélation qu'il y a entre la pureté et la tension superficielle à l'exception du No 4 (sucre raffiné en cristal du III-me jet). On peut discerner deux groupes de produits: 1. les produits de haute pureté (NoNo 1 — 10) qui sont les plus rapprochés du sucre raffiné (pains de sucre) et par conséquence aussi les plus rapprochés de la filtration à noir, la tension superficielle de ces produits surpasse $\sigma_w = 100$ (à l'exception du produit No 4 qui aussi est éloigné de la filtration à noir), et 2. les produits de basse pureté (NoNo 11 — 20) qui se trouvent de plus en plus loin du sucre raffiné et de la filtration à noir, les tensions superficielles de ces produits sont de plus en plus basses. La Figure 87 représente séparément

le premier groupe des produits (après élimination du No 4); la Figure 88 — le second groupe (avec addition du No 4). La Figure 89 illustre l'effet de la filtration mécanique et de la filtration à noir animal sur la tension superficielle des sirops (de refonte) de raffinerie: courbe I-I — tensions superficielles des sirops non-filtrés (σ_w à peu près 80%), II-II — tensions superficielles des sirops filtrés sur des filtres mécaniques (σ_w — 90%), III-III — tensions superficielles des sirops filtrés sur du noir animal (σ_w — 100%). La Figure 90 montre l'influence de la qualité du sucre en cristal sur la tension superficielle: les tensions superficielles des sucres raffinés cristallins (NoNo 1 — 3) dépassent $\sigma_w = 100$, la tension superficielle des sucres blancs ordinaires (NoNo 4 — 8) est de 85 à 90. La Figure 91 donne la dépendance entre la tension superficielle et la concentration pour des solutions de sucres raffinés (pains de sucre) et de saccharose pur. La Figure 92 — la même chose pour des claircés de raffinerie de différentes puretés; la clairce la moins pure avait une tension superficielle inférieure aux autres: le minimum de la tension superficielle est aux environs de 25° Brix. La Figure 93 donne la dépendance entre la tension superficielle et la concentration pour des mélasses de raffinerie, le minimum est aux environs de 40° Brix. La Figure 94 — la même chose pour des solutions de poudre de raffinerie (provenant du sciage des pains de sucre); malgré sa haute pureté ce produit a une tension superficielle basse et aussi une valeur basse au point de vue du raffinage.

En s'appuyant sur ses recherches l'auteur arrive à la conclusion, que les déterminations de la tension superficielle statique peuvent contribuer au contrôle précis de la filtration et en même temps à l'estimation du pouvoir adsorbant des différentes qualités du noir animal et des charbons activés; ces mesures donnent la possibilité de différencier très subtilement, donc d'apprecier tout à fait objectivement, les sucres blancs sous rapport de leurs traits individuels, — elles permettent d'établir les différences les plus délicates entre les différentes qualités de sucre raffiné et de discerner le sucre raffiné parmi d'autres sucres ayant une apparence extérieure ressemblante.

XLVII

ALEKSANDER SZYMAŃSKI.

O zabarwieniu i napięciu powierzchniowem kryształów konsumcyjnych.*)

W procesie fabrykacyjnym otrzymywania cukru z buraków mamy do czynienia przeważnie z roztworami, mianowicie z roztworami wodnemi sacharozy, zawierającemi ponadto większe lub mniejsze ilości innych związków organicznych i nieorganicznych, bardziej lub mniej złożonych.

Prócz związków o rozdrobnieniu granicznem, znajdujemy tu szereg ciał o innym stopniu rozdrobnienia, o innym stosunku powierzchni podziału fazy rozdrobnionej do zajmowanej przez nią objętości; mamy więc w tym samym danym roztworze i molekuły (resp. jony), i cząstki koloidalne, i zwykłe zawiesiny. W ten sposób fabryczne roztwory cukrowe stanowią układy wysoce złożone tak ze względu na liczbę zawartych w nich związków, jak ze względu na różny stopień rozdrobnienia tych ostatnich, i różnią się w swych własnościach chemicznych i fizycznych od roztworów indywidualnych czystej sacharozy[1]).

Prócz pewnej zmienności, jako cechy ogólnej układów znajdujących się w stanie równowagi nietrwałej[2]), wykazują omawiane roztwory zmiany w swym składzie w różnych okresach fabrykacji i w różnych jej stadjach. Skład tych roztworów zależy nietylko od składu soku zawartego w komórce buraka, lub, choć w nieznacznym stopniu, od składu jej tkanki, lecz jest uwarunkowany również działaniem czynników chemicznych i fizycznych, pod których wpływem odbywają się procesy dyfuzji, oczyszczania, zagęszczania i krystalizacji. W biegu złożonego procesu fabrykacyjnego, którego zasadniczą cechą jest ciągłość, jedne z „niecukrów" są wydalane, inne częściowo lub całkowicie rozkładane; wraz z tworzeniem się nowych związków powstają nowe warunki, w których odbywa się dalsze wzajemne

---

*) Gaz. Cukr., 67, 1930 r., str. 305.

[1]) Mówiąc o roztworach, mamy na myśli roztwory wodne, o ile nie określamy bliżej natury rozpuszczalnika.

[2]) W znaczeniu dążenia układów, zawierających cząstki koloidalne, do osiągnięcia samorzutnie minimum energji powierzchniowej.

oddziaływanie, dalsze przeobrażenie zawartych w roztworach substancyj. W niektórych z licznych tych reakcyj bierze udział także sacharoza albo bezpośrednio, tworząc związki znane pod nazwą cukrzanów, lub ulegając rozkładowi, — albo pośrednio, obecnością swoją wpływając na taki lub inny przebieg zmian, zachodzących w roztworze.

Największe zmiany w składzie soku pod względem ilościowym i najgłębsze pod względem jakościowym, zachodzą pod wpływem czynników przeważnie chemicznych na stacjach oczyszczania soku surowego — defekacji i saturacjach. Znajduje to swój wyraz ilościowy w obliczanym t. zw. efekcie oczyszczenia, wynoszącym przeciętnie ± 45%; taki procent niecukrów pierwotnych jest wydalany na stacjach przed wyparką. Jednym z najbardziej dodatnich rezultatów dokonanego tu oczyszczenia jest wydalenie przeważnej części substancyj, które były koloidalnie rozproszone w soku dyfuzyjnym; w soku rzadkim spotykamy już znacznie mniejsze, w warunkach normalnych względnie niewielkie ich ilości, przeważnie w formie zmienionej w postaci związków pochodnych. Z ciemno zabarwionej, nieprzezroczystej, pieniącej się i kwaśnej cieczy o czystości ± 90,5 przeistacza się sok dyfuzyjny w klarowny, żółto zabarwiony i alkaliczny sok rzadki o czystości ± 94,5. Mamy tu jednocześnie pierwszy objaw tworzenia się związków barwnych w procesie fabrykacji, wspomniane bowiem żółte zabarwienie wywołują zabarwione kwasy organiczne, powstałe przy rozkładzie cukru przemienionego pod działaniem wapna na defekacji. Być może, powstają tu jeszcze inne związki zabarwione i w inny sposób.

Wskutek odparowywania soków na wyparce, a więc wzrastającej ich koncentracji, zmieniają się warunki rozpuszczalności zawartych w sokach substancyj i następuje strącanie się nowych ilości niektórych niecukrów; jednocześnie odbywają się dalsze nieukończone na defeko-saturacjach rozkłady — chociażby propeptonów i peptonów, jako pochodnych ciał białkowych — aż do aminokwasów; powstałe aminokwasy ulegają neutralizacji przez znajdujące się w roztworze wolne alkalja; wapnoamidy zaś i związki amonowe uwalniają amonjak, który ulatnia się z roztworu. Na skutek tych reakcyj zmienia się stężenie jonów wodorowych, co znów wytwarza nowe warunki wzajemnego oddziaływania różnych związków. Pewna część sacharozy, wprawdzie niewielka, ulega hydrolizie, dając cały łańcuch związków złożonych, przeważnie zabarwionych, będących częściowo dalszemi produktami jej rozkładu, częściowo wynikiem kondensacji powstałych niższych cukrów, lub kondensacji ich z aminokwasami. Biorąc jeszcze pod uwagę, że rozkład d-glukozy i d-fruktozy odbywa się z różną dla każdej z tych heksoz szybkością, że procesom, których punktem wyjścia jest hydrolityczny rozkład sacharozy, a które prowadzą do powstawania ciał brawnych, towarzyszy cały szereg reakcyj wtórnych, — trudnem się staje poznanie i odtworzenie całego mechanizmu przemian, warunkujących tworzenie się tych licznych zabarwionych związków organicznych. Mamy tu całą mozaikę, zawikłany splot przyczyn i skutków działania przeróżnych czynników chemicznych i fizycznych. Jednakże można wnioskować, że utworzone, czy to na defeko-saturacjach, czy to na wyparce, różne związki barwne różnią się pomiędzy sobą nietylko barwą, lecz i innemi swemi własnościami i że azot niektórych związków organicznych odgrywa przytem rolę. W każdym razie możnaby je podzielić na dwie wyraźnie rozgraniczone grupy: jedne powstają bez udziału aminokwasów lub innych związków z grupą NH_2, inne zawierają azot i to w różnej ilości; w granicach każdej z tych dwóch grup może się znajdować liczny

szereg ciał, różniących się mniej wyraźnie pomiędzy sobą. Nie wyłącza to możliwości istnienia innych jeszcze źródeł powstawania ciał barwnych w roztworach fabrycznych.

Widomą oznaką tworzenia się wspomnianych związków wogóle jest szybko wzrastające w biegu fabrykacji zabarwienie soków i syropów, liczone na 100° Bx'a. Jeśli rozcieńczyć sok gęsty do stężenia soku rzadkiego, łatwo zauważyć wzrost zabarwienia soku gęstego w stosunku do soku rzadkiego; mówimy tu o sokach czystych bez dodawanych do nich wrzutów. Przyrost zabarwienia, jak i samo zabarwienie, waha się w bardzo szerokich granicach w zależności od wielu czynników, a wyrażony w procentach wynosi nie mniej od 50% zabarwienia soku rzadkiego, przyczem czas przebywania soku w wyparce wywiera tu swój wpływ. A. Linsbauer i J. Fišer[1]) stwierdzają zależność przyrostu zabarwienia soków na wyparce od zabarwienia soku rzadkiego: większe zabarwienie soku rzadkiego wywołuje stosunkowo większy przyrost zabarwienia soku gęstego w tych samych warunkach, panujących na stacji odparowania. Nie pozostają bez wpływu stosowane podczas odparowywania soków: temperatury, czas, wielkość powierzchni ogrzewalnych, ich stosunek wzajemny w różnych działach wyparki, sama konstrukcja tej wyparki i t. d.[2]).

Mówiąc o zabarwieniu soków fabrycznych, nie można pominąć kwasu siarkawego, jako czynnika, stosowanego powszechnie w cukrowniach w celach odbarwiania od czasu usunięcia filtracji kostnej. Siarkowanie wywiera na soki pod względem odbarwiania wpływ dodatni, daleki jednak w swych skutkach od efektu, wywoływanego przez filtrację kostną; są to dwa procesy, stosowane do osiągnięcia tegoż samego celu, lecz oparte na zupełnie różnych podstawach. Siarkowanie nie usuwa ciał barwnych z roztworu, gdy tymczasem filtracja węglowa polega właśnie na adsorpcji z roztworu cząstek i cząsteczek niektórych ciał wogóle, a cząstek barwnych w szczególności. Usunięcie filtracji kostnej z cukrowni ze względów ekonomicznych, uważane jednocześnie za postęp techniczny, i zastąpienie jej przez siarkowanie, okazało się w rzeczywistości postępem wątpliwym, pogorszyło bowiem jakość wyrabianych kryształów konsumcyjnych. Stwierdza to zarysowujący się coraz wyraźniej zwrot do stosowania t. zw. węgli aktywowanych w celach lepszego odbarwiania soków fabrycznych. Podług Vl. Staněk'a[3]) kwas siarkawy, stosowany na drugiej saturacji zamiast CO_2, daje jaśniejsze i *mniej ciemniejące na wyparce* soki. Działanie kwasu siarkawego objaśnia się przytem w ten sposób, że SO_2 wiąże grupy aldehydowe lub ketonowe glukozy, resp. fruktozy i wskutek tego utrudnia kondensację aminokwasów, które, jak wiadomo, mają dążność do łączenia się z temi grupami. Wynikałoby z tego, że kwas siarkawy działa również hamująco na powstawanie pewnej kategorji ciał barwnych w sokach fabrycznych.

Czwarty dział wyparki nie jest ostatnim etapem na drodze wzrostu zabarwienia soków: sok gęsty wciągnięty do warnika ulega podczas goto-

[1]) A. Linsbauer und Jar. Fišer: „Studium über die Saftverfärbung in verschiedenen Systemen von Verdampfanlagen". Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **48**, 1924/25 r., str. 49.

[2]) Liczne dane w tym względzie, dotyczące polskich cukrowni, można znaleźć w pracy inż. Br. Nowakowskiego: „O zabarwieniu soków na wyparce". Gaz. Cukr. **59**, 1926, str. 966 i Gaz. Cukr. **61**, 1927, str. 425.

[3]) Vl. Staněk und Dr. I. Vondrák: „Studie über die Farbe des Saftes". Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep. **51**, 1926/27 r., str. 1, 9, 17.

wania cukrzycy dalszemu ziemnieniu. Działają tu te same czynniki fizyczne i w tym samym kierunku, pod niektóremi jednak względami w większym jeszcze stopniu. Znacznie większe zagęszczenie roztworu aż do stopnia przesycenia, wysoka lepkość, a więc i mniejsza jego ruchliwość, mogą wywoływać w pewnych chwilach, przy nieodpowiednio stosowanych dociągach, stan bliski do rozpoczynającej się częściowej karmelizacji. Sprzyja temu długi w porównaniu z wyparką czas, niezbędny do ugotowania waru. O karmelizacji we właściwem tego słowa znaczeniu nie może być, oczywiście, mowy; mogą, jednak powstawać warunki, ułatwiające miejscowe przegrzanie, a więc tworzenie się t. zw. związków karmelowych. Sacharoza jest nader wrażliwą na ogrzewanie; uwidacznia się to przy gotowaniu cukrzycy rafinadowej z najczystszych roztworów cukrowych: przedłużanie ogólnego czasu gotowania, który jest tu krótki, lub nieznaczne opóźnianie się z dociągami, które tu szybko następują po sobie, — pozostawia pewne ślady w odcieniu ugotowanego waru. Zabarwienie cukrzycy buraczanej waha się dla oddzielnych warów w dość szerokich granicach; jest zawsze wyższe od zabarwienia soku gęstego. Oznaczenia zabarwienia soków gęstych i odpowiednich cukrzyc przy pomocy fotometru polaryzacyjnego, wykonane przez Fredę Hoffmann[1]) w fabryce, produkującej cukier biały, wykazały wzrost zabarwienia podczas gotowania w granicach 20 — 87% dla oddzielnych warów w stosunku do zabarwienia soku gęstego, — przeciętnie 47%. Jeśli weźmiemy pod uwagę, że zabarwienie soku gęstego wynosi średnio 20—30° Stammer'a, jeśli wypowiedzianą wyżej zasadę postępowego wzrostu zabarwienia na wyparce zastosujemy do warnika, to ostatecznie wytworzone zabarwienie syropu międzykryształowego będzie ilościowo tak wielkie, że nie może pozostać bez wpływu na zabarwienie rosnących kryształów cukru.

Obfite powstawanie związków barwnych, przeważnie, jako produktów przegrzania, zachodzi w warnikach dalszych rzutów. Trzykrotnie niemal dłuższy, niż dla cukrzycy pierwszej, czas gotowania ostatniego rzutu, wynoszący średnio ± 12 godzin, nadzwyczaj wysoka lepkość, bardzo mała ruchliwość roztworu i wielokrotne jego podgrzewanie, które miało miejsce na poprzednich stacjach, są to warunki, sprzyjające tworzeniu się brunatno zabarwionych związków, pomimo stosowania względnie niższych temperatur. Otrzymywana mączka ostatniego rzutu nie podlega na wirówkach bieleniu, lecz w postaci konglomeratu drobnych kryształików, zażółconych wewnątrz i okrytych melasem zewnątrz, jest rozpuszczaną i następnie zawracaną do fabrykacji, co wprowadza do soków nowe i znaczne ilości ciemno-zabarwionych związków organicznych. Bezpośredni wpływ owej „klarówki" daje się odczuwać na stacji, gdzie jest dodawaną, pośredni — na wszystkich następnych; w ostatecznym rezultacie odbija się to na zabarwieniu roztworu, z którego krystalizuje cukier pierwszego rzutu, a więc i na zabarwieniu samego kryształu. Z powyższego widzimy, że substancje barwne tworzą się w sokach niemal na wszystkich stacjach, wędrują od stacji do stacji, w wędrówce tej ulegają prawdopodobnie większym lub mniejszym przekształceniom, częściowo są wydalane, częściowo zaś wracają zpowrotem do soków.

Jakkolwiek skład tych wielce niepożądanych ciał barwnych nie został dotychczas dokładnie poznany, to jednak wiemy, że są to przeważnie

[1]) Dr. Freda Hoffmann: „Ueber die Farbzunahme von Erstproduktfüllmassen während der Verkochung". Z. Ver. Deut. Zuckerind. **76**, 1926 r., str. 91.

koloidy organiczne hydrofilne, lub związki o charakterze zbliżonym, bardziej lub mniej powierzchniowo czynne[1]). Wykrycie i wyodrębnienie przez Vl. Staněk'a kwasu fuskazynowego, silnie zabarwionego produktu prawdopodobnej kondensacji kwasu asparaginowego z cukrem, w sokach fabrycznych, — liczny szereg doświadczeń, przeprowadzonych przez tegoż badacza nad kondensacją kwasów aminowych, użytych w postaci soli, w alkalicznych roztworach sacharozy i cukru przemienionego, t. j. w warunkach zbliżonych do warunków, panujących w roztworach fabrycznych, — stwierdziły, że podobna kondensacja może mieć miejsce w biegu procesu fabrykacyjnego, stanowiąc jedno ze źródeł powstawania ciał zabarwionych.

Najnowsze badania A. Brodowskiego[2]) nad fizycznemi i chemicznemi własnościami koloidów, wyodrębnionych z melasu zapomocą dializy, przeprowadzonej na większą skalę, — wyświetliły jednocześnie charakter i niektóre własności koloidalnych substancyj barwnych, znajdujących się w melasie, i przyczyniły się pośrednio do większego poznania związków, wywołujących zabarwienie soków i syropów fabrycznych.

Drogi powstawania zabarwienia soków fabrycznych, naszkicowane wyżej w ogólnych zarysach, prowadzą do wniosku, że źródło tworzenia się koloidów i półkoloidów barwnych tkwi w samym procesie fabrykacji cukru. W bezbarwnym soku komórkowym buraka znajduje się wprawdzie barwnik naturalny szybko ciemniejący z odcieniem granatowym na powietrzu, barwnik ten strącany jest jednak na defeko-saturacjach; przynajmniej sok rzadki nie wykazuje żadnych oznak istnienia w nim tego barwnika. Jeżeli więc, prócz koloidalnie rozproszonych związków bezbarwnych, które spotykamy w sokach fabrycznych, jako pochodne niektórych koloidów zawartych w buraku, mamy w sokach jeszcze koloidy i półkoloidy barwne, to powstawanie tych związków nie sięga bezpośrednio buraka. Pewne niecukry organiczne buraka, znajdujące się w roztworach fabrycznych, biorą, niewątpliwie, udział w budowie wspomnianych związków barwnych, zachodzi to jednak pod wpływem warunków i czynników, związanych z fabrykacją. Można przypuszczać, że w stosowanym obecnie procesie fabrykacyjnym, branym jako całość, powstają w warunkach normalnych zawsze te same różnorodne związki barwne, których *liczba* jest prawdopodobnie bardzo wielka; zmieniają się tylko wytwarzane *ilości* poszczególnych rodzajów. Związki te, prócz posiadanych innych różnic, różnią się pomiędzy sobą barwą i jej natężeniem. Przy braku jakiejkolwiek filtracji węglowej, któraby wycofywała z soków pewne kategorje tych ciał, pozostają one, przy pośrednictwie melasu, zawartego w mączkach ostatniego rzutu, stale w obiegu. W ten sposób w sokach znajdują się wszystkie związki zabarwione melasu, w mniejszej, oczywiście, ilości, z dodatkiem tych, które, ulegając zmianom i przekształceniom w biegu fabrykacji, nie doszły w swojej formie pierwotnej do ostatniego odcieku. Wzajemny stosunek ilościowy powstających ciał barwnych ulega ciągłym zmianom: w różnych momentach w tem samem miejscu fabrykacji, w zależności od różnych czynników, tworzyć się mogą różne ilości jednorodnych i różnorodnych ciał barwnych.

---

[1]) Wiadomości o koloidach w związku z cukrownictwem znaleźć można w pracy prof. K. Smoleńskiego: „Przyczynki do poznania roli koloidów w cukrownictwie buraczanem". Gaz. Cukr. **59**, 1926 r., str. 1264 i dal. i Gaz. Cukr. **60**, 1927 r., str. 196 i dal.

[2]) „Ueber Kolloide in der Melasse". Promotionsarbeit vorgelegt von Aleksander. v. Brodowski, dipl. Ing.-Chem. Dresden und Leipzig. 1929.

Mówiąc inaczej, wszystkie soki fabryczne, licząc od miejsca dodawanego wrzutu, zawierają zawsze wszystkie rodzaje związków barwnych, lecz każdy z tych różnorodnych związków oddzielnie i wszystkie razem łącznie znajdują się w sokach w różnych ilościach. Ogólne stężenie bezwzględne substancyj barwnych, wyrażone np. w molach na 1 cm^3 danej fazy, gdyby nawet było znane, nie odzwierciadlałoby złożonych i zmiennych stosunków ilościowych, panujących pod tym względem w roztworze. Wychodząc teoretycznie ze stężeń względnych, rozumianych jako stosunek liczby cząsteczek każdego poszczególnego barwnika do ogólnej liczby cząsteczek ciał barwnych, zawartych w danym roztworze, spostrzeżemy, że przy zmiennej liczbie cząsteczek każdego z poszczególnych ciał barwnych i przy zmiennej ogólnej liczbie tych cząsteczek w różnych roztworach — może istnieć wielka liczba przeróżnych stosunków ilościowych, których wynikiem będą spotykane w praktyce różnice nietylko w intensywności zabarwienia, lecz i w jego charakterze. Dwa soki gęste, mające to samo zabarwienie, wyrażone w stopniach Stammer'a, ujawniają przy rozpatrywaniu w tym aparacie *,odmienne* odchylenia w prawej połówce pola od barwy szkła „normalnego". Ta *odmienność* odchyleń nie jest rezultatem tego, że jeden sok gęsty zawiera jakieś inne rodzaje ciał barwnych, niż drugi: obydwa soki zawierają te same ciała barwne, lecz każdy w innych ilościach i w innych stężeniach względnych. Sumaryczny efekt barwny może być podobny co do intensywności, lecz różny co do charakteru barwy, lub odwrotnie; może on się różnić pod jednym i drugim względem. Być może, że w razie jakichkolwiek większych usterek w fabrykacji, np. przesaturowywania soków, tworzą się niespotykane w sokach w warunkach normalnych nowe rodzaje związków barwnych; prawdopodobniejszem jest jednak, że te związki i w warunkach normalnych stale się znajdują w sokach, choć tylko w minimalnych ilościach. Nieznaczne, niepociągające za sobą widocznych skutków przesaturowanie, lub niedosaturowanie, ma miejsce w warunkach fabrycznych dość często, albowiem dla uniknięcia tego należałoby znać najdokładniej indywidualne własności każdego saturowanego soku i najściślej przystosowywać się do tych własności.

Praktyka fabryczna odbiega od tego daleko. Stan rozpoczynającego się przesaturowania dla jednego soku może być stanem niedosaturowania dla drugiego. Wyraźne więc, widoczne przesaturowanie pociąga za sobą tylko znaczne zwiększenie się ilości owych nadprogramowych związków i potęguje niepożądany ich wpływ ujemny. Słowem, ogólny bilans ciał barwnych, znajdujących się w obiegu w szczelnie zamkniętym cyklu fabrykacji z jedynem częściowem ujściem dla nich do melaśnika już po skończonym procesie krystalizacyjnym, — jest dla białości kryształów konsumcyjnych, wyrabianych w cukrowni, naogół niekorzystny.

Inaczej pod tym względem rzecz się przedstawia w rafinerji ,gdzie przy stosowaniu filtracji węglowej, w jakiejkolwiek jej formie, odbywa się usuwanie ciał barwnych z roztworów krystalizacyjnych jeszcze przed rozpoczęciem krystalizacji. Produkowany w rafinerji kryształ powstaje z roztworów kilkanaście, a nawet kilkadziesiąt razy słabiej zabarwionych, niż ma to miejsce w cukrowni. Jeśli do wyrobu kryształów rafinowanych nie bierze się rzeczywistych ulepów rafinadowych o zabarwieniu $\pm$ 0,50° Stammer'a, lecz filtrowane przez węgiel odcieki zielone od głów o zabarwieniu $\pm$ 1° Stammer'a, to i w tym razie różnice w zabarwieniu syropu międzykryształowego cukrzycy melisowej i cukrzycy buraczanej będą tak wielkie, że zgóry można przewidzieć znacznie mniejsze zabarwienie otrzymywa-

nych kryształów rafinowanych przy tych samych warunkach gotowania w warniku i sposobach wybielania na wirówkach. Same ilościowe różnice w zabarwieniu roztworów, przeznaczonych do krystalizacji, nie wyczerpują jednak sprawy, adsorpcja bowiem ciał barwnych z roztworu przez powstające i narastające kryształy cukru jest jednocześnie procesem selekcyjnym: jedne z ciał barwnych są adsorbowane, inne zaś nie; jedne w większym— drugie w mniejszym stopniu. Może się zdarzyć, że roztwór ciemniejszy wyda kryształy bielsze. Jednak i pod tym względem warunki, wpływające na zmniejszenie zabarwienia, układają się dla kryształów rafinowanych pomyślnie. Wchodzi tu mianowicie w grę adsorpcja, przejawiana przez węgiel kostny lub węgle aktywowane w stosunku do pochłanianych przez kryształy ciał barwnych. Jasnem się staje, że przefiltrowane przez węgle roztwory cukrowe będą zawierały nietylko mniejszą ilość cząstek barwnych wogóle, lecz jednocześnie mniejsze ilości takich związków zabarwionych, które są zwykle adsorbowane przez powstające kryształy cukru.

Przy odbarwianiu roztworów cukrowych, przez stosowanie węgli aktywowanych lub filtracji kostnej, występuje zjawisko podnoszenia się napięcia powierzchniowego roztworów, dające się skonstatować przy pomocy pomiaru. Staje się to zupełnie zrozumiałem, jeśli weźmiemy pod uwagę, że związki zabarwione, znajdujące się w roztworach, są to ciała koloidalne powierzchniowo czynne, obniżające napięcie powierzchniowe roztworu, a proces odbarwiania przy pomocy węgli różnego rodzaju jest procesem adsorpcyjnym, usuwającym te ciała z roztworu. Pomiędzy zniżką zabarwienia a zwyżką napięcia powierzchniowego istnieje więc pewny związek, nie dający się jednak ująć w jakiś stosunek proporcjonalny ze względu na złożoność samego zjawiska. Zabarwienie roztworu wywoływane jest, jak wiemy, obecnością nie jednego, lecz wielu ciał barwnych w roztworze, których zdolność obniżania napięcia powierzchniowego, jak i zdolność wywoływania efektu barwnego, są różne; z drugiej strony, napięcie powierzchniowe roztworu uwarunkowane jest nietylko obecnością koloidów i półkoloidów barwnych, lecz również działaniem innych ciał powierzchniowo czynnych, koloidalnie i molekularnie rozpuszczonych w roztworze i także adsorbowanych przez węgiel w mniejszym lub większym stopniu. Sumaryczny efekt barwny, jak i sumaryczna zwyżka napięcia powierzchniowego są więc przejawem wpływu całego kompleksu czynników, których poszczególne działanie nie daje się z tej sumy wyodrębnić. Niewątpliwem jest jedno, że wraz ze wzrostem napięcia powierzchniowego występują dodatnie cechy fizyczne roztworu: klarowność, ogień, zmniejszenie barwy i lepkości. Biorąc ogólnie, wszystkie fabryczne roztwory cukrowe wykazują większą lub mniejszą aktywność powierzchniową, znajdującą swój wyraz w bardziej lub mniej obniżonem napięciu powierzchniowem rozpuszczalnika. Nie jest to, coprawda, cechą ujawnianą li tylko przez wspomniane roztwory: jest wiele innych roztworów molekularnych i koloidalnych, złożonych i prostych, które są bardziej lub mniej powierzchniowo czynne. Niemniej jednak cecha ta, będąc wspólną dla wszystkich fabrycznych roztworów cukrowych, charakteryzuje je pod pewnym określonym względem i odróżnia od roztworów chemicznie czystej sacharozy. Rozpatrywane z tego punktu widzenia niskie napięcie powierzchniowe jest własnością ujemną roztworu, co nie oznacza bynajmniej, że roztwór cukrowy, niewykazujący zniżki napięcia powierzchniowego w stosunku do rozpuszczalnika, jest roztworem czystej sacharozy. Zresztą roztworów cukrowych, niezawierających wcale ciał powierzchniowo czynnych, nie spotykamy

w praktyce fabrycznej. Ze względu na ujemną rolę, którą odgrywają ciała powierzchniowo czynne w postaci koloidów i półkoloidów organicznych w procesie krystalizacji i w kształtowaniu się własności fizycznych powstających w roztworze kryształów, znajomość zawartości tych ciał w roztworach fabrycznych byłaby bardzo pożądana. Napięcie powierzchniowe soków i syropów fabrycznych nie znajduje się jednak w zależności tylko od zawartości w nich ciał koloidalnych chociażby tylko dlatego, że soki i syropy zawierają także takie ciała powierzchniowo czynne, molekularnie rozdrobnione, które, nie wywierając szkodliwego wpływu w znaczeniu technologicznem, również obniżają napięcie powierzchniowe roztworu. Jednakże dla roztworów bardziej czystych, takich, jak roztwory mączek białych, roztwory, przeznaczone do otrzymywania kryształów rafinowanych, i roztwory wszystkich produktów, w których ogólna zawartość „niecukru" jest niewielka i ulega małym wahaniom, — napięcie powierzchniowe daje wyraźne wskazówki co do charakteru tego niecukru, mianowicie jego części organicznej. Niecukier mineralny, którego skład ilościowy i jakościowy w tych produktach jest zwykle znany, nie wywiera zazwyczaj na napięcie powierzchniowe wpływu, a jeśli wywiera, to wpływ bardzo nieznaczny. Jednocześnie tenże niecukier mineralny nie wywiera widocznego wpływu na zewnętrzny wygląd kryształów, naturalnie przy normalnej ogólnej jego ilości i przy zwykłym jego składzie ,t. j. nieobecności związków żelaza i soli kwasu siarkowego. Aktywną część niecukru ogólnego, w stosunku do napięcia powierzchniowego i własności fizycznych kryształów białych, stanowi niecukier organiczny, a głównie ta jego część, która jest reprezentowaną przez substancje koloidalne powierzchniowo czynne. Pomiar napięcia powierzchniowego, dając możność uchwycenia związku, istniejącego pomiędzy charakterem niecukru organicznego, a wykazywanemi przez kryształy białe własnościami fizycznemi, staje się niezbędnym środkiem dla ich oceny. Wysokie napięcie będzie zawsze dla kryształu cechą niewątpliwie dodatnią, niskie — ujemną. Z tego względu rzeczą ważną i dla kontroli potrzebną jest także znajomość napięcia powierzchniowego roztworów, przeznaczonych do wyrobu kryształów białych. Dla soków gęstych, przy braku filtracji węglowej, oznaczanie napięcia powierzchniowego nie miałoby celu; dla wszelkich zaś ulepów rafinerskich ma to podwójne znaczenie: jako kontrola jakości ulepów i jako kontrola filtracji, tak mechanicznej, jak węglowej.

W niżej podanej tablicy uwidocznione są napięcia powierzchniowe ulepów rafinadowych z klarownicy, po cedzidłach i po filtrach kostnych. Zawarte w tablicy cyfry są otrzymane, jako rezultat kontroli tensiometrycznej stacji filtracji kostnej w konkretnych warunkach danego warsztatu fabrycznego i przy przerobie na rafinadę i kryształy rafinowane tylko mączek białych. Dla całości obrazu podane są dla dwóch ulepów, lepszego i gorszego, trzy wykresy krzywych zależności napięcia powierzchniowego od stężenia (Rys. 95, 96 i 97); odpowiednie wartości napięcia powierzchniowego są umieszczone w oddzielnych tablicach. Wszystkie napięcia powierzchniowe oznaczano, jako napięcia statyczne dla temp. 22°C, i otrzymane wartości w *dyn/cm* przeliczano w procentach od napięcia powierzchniowego wody destylowanej w tej samej temperaturze. Zabarwienie w stopniach Stammer'a, obliczone na 100° Bx'a wahało się dla ulepów z klarownicy od 2,70 do 3,90; dla ulepów po filtracji kostnej od 0,45 do 0,90; wartości *pH* od 7,6 do 8,8 dla pierwszych i od 6,9 do 7,9 dla drugich.

Napięcia powierzchniowe ulepów rafinadowych

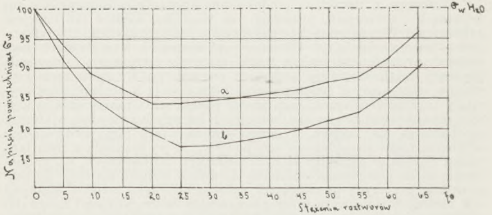
σ_w w % od σ wody destylowanej dla stężenia 25° Bx'a i temp. 22°C.

Nr.	Ulepy z klarownicy σ_w w % od σ wody	Ulepy po cedzidłach σ_w w % od σ wody	Ulepy po filtr. kostn. σ_w w % od σ wody	Nr.	Ulepy z klarownicy σ_w w % od σ wody	Ulepy po cedzidłach σ_w w % od σ wody	Ulepy po filtr. kostn. σ_w w % od σ wody
1	79,8	87,1	100,9	16	79,1	86,2	97,2
2	80,3	89,0	101,5	17	80,8	86,9	99,1
3	81,5	89,6	99,8	18	78,2	85,1	98,5
4	75,4	84,1	96,6	19	84,1	91,8	100,8
5	80,7	87,6	100,2	20	83,6	90,0	100,1
6	76,4	84,8	99,1	21	78,7	88,1	99,9
7	76,8	85,6	100,1	22	79,0	86,5	98,5
8	78,7	86,2	100,5	23	79,9	86,5	100,4
9	76,2	85,1	100,3	24	79,2	85,8	97,8
10	81,1	88,9	100,7	25	77,8	85,1	100,6
11	79,9	85,0	99,6	26	78,5	86,3	99,8
12	81,2	90,5	100,9	27	81,8	90,4	100,8
13	75,6	83,6	98,5	28	79,9	88,8	100,1
14	82,1	91,1	100,2	29	82,5	90,9	100,5
15	81,3	90,8	100,7	30	82,9	90,1	100,2

Roztwory, z których są produkowane kryształy konsumcyjne w cukrowniach i rafinerjach, posiadają, jak wiadomo, większe lub mniejsze zabarwienie. W cukrowniach to zabarwienie jest bardzo wielkie, w rafinerjach — znacznie mniejsze. Obecność ciał barwnych w roztworach krystalizacyjnych stanowi właśnie źródło, z którego czerpią swe zabarwienie kryształy cukru. Roztwory bezbarwne powstałe np. z rozpuszczenia kryształów, otrzymanych przez powolną krystalizację z zabiału, dają kryształy zupełnie bezbarwne. Sam proces powstawania zabarwienia w kryształach cukru jest procesem adsorpcji ciał barwnych z ośrodka, w którym krystalizacja ma miejsce. Z powstawaniem nowej fazy rozdrobnionej wewnątrz roztworu występuje na powierzchni jej rozdziału z inną fazą szereg zjawisk, z pomiędzy których adsorpcja ciał barwnych, ich gromadzenie się na powierzchni zetknięcia się dwóch różnych faz staje się bezpośrednią przyczyną powstającego zabarwienia. Jako rezultat adsorpcji ciał barwnych z roztworu przez powierzchnie tworzących się i narastających kryształików powstaje wewnątrz tych ostatnich nieznana nam liczba barwnych warstewek ultramikroskopijnej grubości, naprzemian z molekułami krystalizującego ciała.

Napięcia powierzchniowe σ_w w % od σ wody rozlworów ulepów rafinadowych z klarownicy.

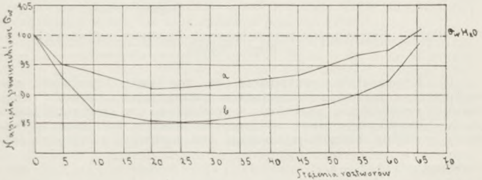
Ulep rafinadowy *b*		Ulep rafinadowy *a*	
Bx refraktometr.	σ_w	Bx refraktometr.	σ_w
0	100,0	0	100,0
5,0	91,5	5,0	94,0
10,0	85,0	10,0	89,1
14,9	81,5	15,0	86,6
20,1	78,3	20,0	84,1
25,0	77,0	25,0	84,1
30,0	77,4	30,1	84,6
35,1	78,0	35,0	85,0
40,1	79,2	40,0	85,9
45,0	80,0	45,1	86,5
50,0	81,5	50,1	88,0
55,0	83,0	55,1	89,1
60,2	86,1	60,0	92,0
65,1	90,2	65,8	96,5



Rys. 95. Krzywe napięć powierzchniowych dla ulepów rafinadowych z klarownicy.

Napięcia powierzchniowe σ_w w % od σ wody rozlworów ulepów rafinadowych po cedzidłach mechanicznych.

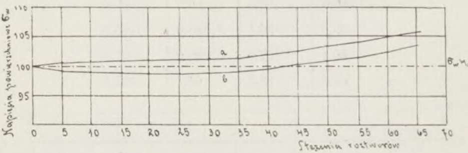
Ulep rafinadowy *b*		Ulep rafinadowy *a*	
Bx refraktometr.	σ_w	Bx refraktometr.	σ_w
0	100,0	0	100,0
5,0	92,5	5,1	95,0
10,0	87,0	10,0	93,5
15,1	86,5	15,0	92,1
20,0	85,2	20,0	91,0
25,0	85,1	25,1	91,1
30,1	85,4	30,1	91,6
35,2	86,0	35,0	92,3
40,0	86,5	40,0	92,7
45,1	87,4	45,0	93,0
50,0	88,5	50,2	95,0
55,0	90,1	55,0	96,5
60,1	92,0	60,0	97,5
65,6	98,5	66,1	101,1



Rys. 96. Krzywe napięć powierzchniowych dla ulepów rafinadowych po cedzidłach mechanicznych.

Napięcia powierzchniowe σ_w w % od σ wody roztworów ulepów rafinadowych po filtracji kostnej.

Ulep rafinadowy *b*		Ulep rafinadowy *a*	
Bx refraktometr.	σ_w	Bx refraktometr.	σ_w
0	100,0	0	100,0
5,0	99,0	5,0	100,5
10,0	98,8	10,0	100,8
15,1	98,8	15,0	101,0
20,0	98,6	20,1	101,2
25,0	98,6	25,1	101,3
30,0	98,9	30,0	101,3
35,2	99,2	35,0	101,5
40,0	99,6	40,0	102,1
45,0	100,5	45,1	102,5
50,1	101,1	50,1	103,4
55,0	101,8	55,0	104,0
60,0	102,4	60,1	104,8
65,8	103,6	65,4	105,5



Rys. 97. Krzywe napięć powierzchniowych dla ulepów rafinadowych po filtracji kostnej.

H. Freundlich[1]) przypuszcza, że warstewki kryształów, powstających z zabarwionych roztworów przesyconych, zawierają ciała barwne równomiernie podzielone w postaci t. zw. roztworu stałego. E. Lippmann[2]) zalicza sacharozę do niewielu ciał, których kryształy posiadają zdolność wchłaniania ciał barwnych z roztworu. Jak

[1]) Prof. Dr. Freundlich. „Kapillarchemie", Leipzig, 1922.

[2]) Prof. Dr. Edmund von Lippmann. „Die Chemie der Zuckerarten". Braunschweig 1904, t. II, str. 1062.

wspominaliśmy już wyżej, adsorpcja ciał barwnych przez kryształiki cukru jest jednocześnie procesem selekcyjnym, a więc nie wszystkie substancje barwne są adsorbowane w jednakowym stopniu. Z tego punktu widzenia jedne ciała barwne — bardziej adsorbowane — można uważać za bardziej szkodliwe, inne — mniej adsorbowane — za mniej szkodliwe. Taka klasyfikacja może być wystarczająca dla cukrowni; dla rafinerji jednak podział ten należy uskutecznić w innej płaszczyźnie: za bardziej szkodliwe należałoby uważać takie ciała barwne, które, będąc adsorbowane przez kryształy cukru, nie są adsorbowane przez węgle odbarwiające, lub są adsorbowane przez nie w małym tylko stopniu. Z roztworów, otrzymanych przez rozpuszczenie kryształów, zawierających podobne związki barwne, trudno byłoby otrzymać po filtracji dobrze odbarwione ulepy.

Prócz zaadsorbowanych ciał barwnych, znajdujących się wewnątrz kryształu, pozostaje jeszcze na jego powierzchni cienka powłoka barwna syropu międzykryształowego, nie dająca się usunąć w zupełności przez różne sposoby bielenia, stosowane na wirówkach. Stanowi to drugą przyczynę zabarwienia kryształów. Ze względu na różne „umiejscowienie się" ciał barwnych, mianowicie, wewnątrz i zewnątrz każdego kryształu, ogólne jego zabarwienie można podzielić na *wewnętrzne* i *zewnętrzne*. Zabarwienie wewnętrzne należy rozpatrywać jednocześnie, jako zabarwienie *trwałe*, niedające się usunąć zapomocą jakichkolwiek zabiegów bielących bez zniszczenia samego ośrodka, w którym ono istnieje, t. j. bez powtórnej krystalizacji. Charakter i intensywność tego zabarwienia zależy od własności i ilości zaadsorbowanych z syropu macierzystego ciał barwnych, jak również od warunków, w których odbywały się procesy krystalizacji i adsorpcji. Zabarwienie wewnętrzne jest trudno dostrzegalne gołem okiem, przynajmniej w stosunku do kryształów pierwszego rzutu; w trafiających się czasami większych pojedyńczych kryształach dalszych rzutów jest ono bardziej wyraźne. Zabarwienie zewnętrzne pozostaje w ścisłym związku z barwą i grubością cieniutkiej powłoki, okrywającej powierzchnię zewnętrzną każdego pojedyńczego kryształu. Skład i grubość tej powłoki zależy od końcowego składu syropu międzykryształowego ugotowanego waru (wraz z dociągniętemi odciekami), od składu odcieku, dodanego do mieszadeł, i od zastosowanych sposobów wybielania i stopnia ich dokładności. Zabarwienie to może być częściowo lub całkowicie usunięte przez dodatkowe afinowanie bez uciekania się do powtórnej krystalizacji. Sumaryczny efekt barwny, wywoływany przez zabarwienie wewnętrzne i zewnętrzne, stanowi zabarwienie *ogólne* kryształu, które obserwujemy, lub określamy w ten, lub inny sposób w jego roztworze.

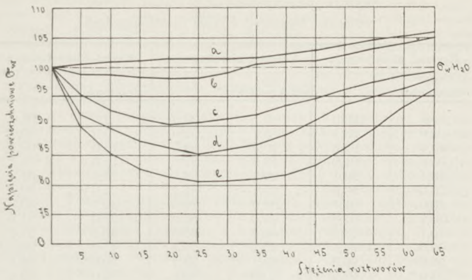
Jeśli zabarwienie ogólne oznaczymy przez Zo, zabarwienie wewnętrzne przez Zw, a zabarwienie zewnętrzne przez Zz, to $Zo = Zw + Zz$. W równaniu tem żadna z trzech wielkości nie może mieć wartości ujemnej, przyczem Zo i Zz są zmienne, a Zw dla każdego danego kryształu pozostaje stałą i ma wartość większą od zera. Najmniejsze więc znaczenie dla Zo otrzymamy gdy $Zz = 0$ czyli $Zo = Zw + 0$, a więc $Zo = Zw$, t. j. gdy cała powłoka barwna została całkowicie usunięta. Zatem przy idealnem nawet wybieleniu, kryształy otrzymane z silnie zabarwionych roztworów, jak to ma miejsce w cukrowni, zawsze będą posiadały zabarwienie, pochodzące z wewnątrz, i to tem większe, im Zw jest większe. Wskazuje to jednocześnie przyczynę ilościowych i jakościowych różnic, ujawnianych przez zabarwienie nawet najlepszych, najstaranniej wybielonych, kryształów białych nierafinowanych w stosunku do rafinowanych.

Rozpatrując różne kryształy białe czysto powierzchownie — „na oko", spostrzegamy już różnice w ich t. zw. białości. Z zupełną łatwością dają się wyodrębnić z pośród innych kryształy rafinowane z powodu odmiennej ich białości i innego wyglądu zewnętrznego wogóle. Usuwając z pola widzenia kryształy rafinowane, dostrzegamy większe różnice indywidualne w zabarwieniu pozostałych. Ich ogólny, poprzednio ton żółtawy, znika i zaczynamy rozróżniać kryształy bardziej i mniej białe, żółtawe i żółte; występują odcienie błękitny, zielonkawy i szary. Dostrzegalnemi stają się również różnice w połysku i przezroczystości, które to własności idą zwykle w parze z wykazywanem mniejszem zabarwieniem. Dalsze wstępne obserwacje zapomocą przezroczystych pryzmatów szklanych zwróconych pod światło i wypełnionych kryształami różnych gatunków, uwydatniają bardziej jaskrawie zabarwienie cukrów konsumcyjnych, wyrabianych w cukrowniach; co więcej, mamy tu w świetle przechodzącem całą skalę barw i ich odcieni w dość szerokich granicach: od słabej barwy zielonkawo-żółtej i żółtej do mocniejszej żółto-pomarańczowej i pomarańczowej. Intensywność występującego tu zabarwienia zależy prawdopodobnie w pierwszej linji od niedostatecznego stopnia wybielenia rozpatrywanych kryształów, a więc od pozostawienia za grubej powłoki z odcieku, otulającej oddzielne ziarna kryształów. Te same kryształy, dobielone wodą na wirówce laboratoryjnej i rozpatrywane w tych samych pryzmatach, wykazują te własności w znacznie zmniejszonym stopniu. Różnice jednak indywidualne w odcieniach barwy pozostają nadal; wskazuje to, że przyczyna samego zjawiska leży głębiej i szukać jej należy w odrębnym składzie zabarwienia wspomnianej powłoki poszczególnych kryształów, a być może i w ich wnętrzu.

Dalsze badania zabarwienia barwomierzem Stammer'a ujmują tę intensywność w określone, choć czysto konwencjonalne liczby, uwidocznione poniżej. Jednocześnie są podane dla wszystkich kryształów napięcia powierzchniowe, oznaczone przy jednem i tem samem stężeniu i w jednakowej temperaturze i wyrażone, jak zwykle, w procentach od napięcia powierzchniowego wody destylowanej. Dla uwydatnienia charakteru kryształów zwyczajnych i rafinowanych pod względem wykazywanego napięcia powierzchniowego, podano całkowite krzywe napięcia dla jednych i drugich w wykresach (Rys. 98) i tablicach. Kryształy wybrane zostały w ten sposób, aby były reprezentowane i lepsze i gorsze, wszystkie jednak należą do normalnych, stosownie do ustalonych norm.

Zabarwienia kryształów białych wyrażone w stopniach Stammer'a na 100° Bx'a i napięcia powierzchniowe σ_w ich roztworów dla stężenia 25° Bx'a i temp. 22° C.

Nr. Nr. kryształów	1/1	2	3/3	4	5/5	6	7/7	8	9/9	10	11/11	12	13/13	14	15/15	16	17/17	18	19/19	20
Kryształy nierafinow.																				
Zabarw.	0.55	0.62	0.68	0 75	0.85	0.90	1.00	1.15	1.28	1,35	1.55	1.62	1.65	1.78	1.85	1.90	1.95	2.10	2.24	2.38
Nap. pow. σ_w	90.5	89.6	88.2	88.7	87.5	87.0	87.0	86.2	86.0	85.9	85.3	85.1	85.1	84.5	84.1	83.1	82.2	81.3	80.9	80.5
Kryształy rafinow.																				
Zabarw.	0.15		0.19		0.22		0.24		0.25		0.27		0.28		0.29		0.30		0,39	
Nap. pow. σ_w	101.3		100.9		101,0		100.5		100.7		100.1		99.2		98.6		98.5		98.0	



Rys. 98. Krzywe napięć powierzchniowych dla roztworów kryształów białych: *a*, *b* — kryształy białe rafinowane; *c*, *d*, *e* — kryształy białe nierafinowane.

Napięcia powierzchniowe σ_w w % od σ wody roztworów kryształów białych rafinowanych.

Kryształ rafinowany *a*		Kryształ rafinowany *b*	
Bx refraktometr.	σ_w	*Bx* refraktometr.	σ_w
0	100	0	100,0
5,0	100,5	5,1	99,0
10,0	100,6	10,0	98,6
15,0	100,9	15,0	98,2
20,0	101,3	20,1	98,0
25,0	101,3	25,0	98,2
30,1	101,3	30,0	99,1
35,0	101,5	35,0	100,5
40,1	102,0	40,0	101,0
45,1	102,6	45,0	101,2
50,0	103,6	50,1	102,0
55,0	104,8	55,2	103,1
60,1	105,4	60,0	104,1
65,0	106,2	65,0	105,3

Napięcia powierzchniowe σ_w w % od σ wody roztworów kryształów białych nierafinowanych.

Kryształ nierafinow. *c*		Kryształ nierafinow. *d*		Kryształ nierafinow. *e*	
Bx refraktometr.	σ_w	*Bx* refraktometr.	σ_w	*Bx* refraktometr.	σ_w
0	100,0	0	100,0	0	100,0
5,0	95,4	5,1	92,0	5,0	90,0
10,1	92,6	10,0	89,5	10,0	85,1
15,0	91,2	15,0	87,5	15,0	82,7
20,1	90,1	20,1	86,2	20,0	81,3
25,0	90,5	25,1	85,1	25,0	80,5
30,0	91,1	30,0	86,0	30,2	80,7
35,1	91,8	35,0	86,9	35,0	81,0
40,1	93,5	40,0	88'5	40,1	81,8
45,0	94,6	45,1	91,1	45,0	83,5
50,0	96,3	50,1	93,7	50,0	86,1
55,0	97,5	55,0	95,0	55,0	89,5
60,1	98,6	60,0	96,4	60,0	93,5
65,0	99,5	65,0	98,2	65,1	96,2

Zestawiając liczby, otrzymane z oznaczeń zabarwienia kryształów białych kolorymetrem Stammer'a, widzimy, że intensywność zabarwienia dla poszczególnych kryształów ma przeróżne wartości. Od zabarwienia 0,15° Stammer'a na 100° Bx'a dla najlepszego z badanych przez nas kryształów dochodzimy do 2,38° Stammer'a dla najgorszego, obliczonych w ten sam sposób. Jeśli porównamy zabarwienie kryształów rafinowanych i nierafinowanych, to spostrzeżemy, że zabarwienie pierwszych jest znacznie niższe od zabarwienia drugich; wynosząc średnio ± 0,30° Stammer'a na 100° Bx'a, stanowi ono tylko około 30% zabarwienia kryształów zwyczajnych, których zabarwienie przeciętne przekracza 1° Stammer'a. Poszczególne różnice są jeszcze bardziej wymowne. Granice wahań zabarwienia dla kryształów tych dwu odmiennych grup są także różne: gdy zabarwienie kryształów rafinowanych wykazuje bardzo małe wahania 0,15 — 0,39° Stammer'a, zabarwienie kryształów nierafinowanych waha się od 0,55 do 2,38° Stammer'a. Wskazuje to na większą stabilizację czynników, mających wpływ na zabarwienie kryształów, w rafinerji, niż w cukrowni.

Tak znaczne różnice w stopniu zabarwienia, wykazywane przez różne kryształy białe, muszą mieć oczywiście swoje przyczyny, które mogą być związane z jednej strony z tem wszystkiem, co podnosi zabarwienie wytwarzanego produktu, z drugiej zaś strony z tem, co je pomniejsza. Do pierwszej kategorji należą takie czynniki, jak temperatura i czas, stosowane przy podgrzewaniu, zagęszczaniu i gotowaniu; prowadzą one nieuniknienie do ciemnienia soków fabrycznych w większym lub mniejszym stopniu, zależnie od składu soków, konstrukcji aparatów i sposobu prowadzenia roboty na różnych stacjach. Taki lub inny podział na rzuty, istniejący w fabryce, lepsze lub gorsze odwirowanie ostatniego rzutu, zawracanie odcieków do warnika, podział tych odcieków — wszystko to wpływa w ostatecznym rezultacie na różnice w zabarwieniu wytwarza-

nego kryształu. Drugi rodzaj czynników, powodujących różnice w zabarwieniu kryształów białych stanowią różne sposoby odbarwiania soków i syropów w cukrowniach (o ile są stosowane) i ulepów lub odcieków w rafinerjach, jak również różne sposoby i stopień wybielania cukrów białych na wirówkach. Ogólny przejaw działania tych dwóch rodzajów przyczyn, mających co do swoich skutków w stosunku do zabarwienia, że tak powiemy, odwrotne znaki, stanowi o różnicach w stopniu zabarwienia kryształów konsumcyjnych.

Co do napięcia powierzchniowego badanych kryształów białych, jest ono również dla różnych kryształów różne i wykazuje znaczne wahania jak to wynika z podanych wyżej liczb. Napięcie powierzchniowe, wyrażone jako σ_w, t. j. w procentach od napięcia powierzchniowego wody destylowanej, waha się dla kryształów zwyczajnych od 80,5 do 90,5, a dla kryształów rafinowanych od 98,0 do 101,3. Tak samo, jak dla zabarwienia, mamy tu granice wahań dla kryształów rafinowanych znacznie węższe, niż dla kryształów zwyczajnych, co dowodzi bardziej ustalonego charakteru niecukru organicznego, zawartego w kryształach rafinowanych. Napięcie tych ostatnich jest przytem znacznie wyższe, co znów wskazuje na znacznie mniejszą zawartość substancyj powierzchniowo czynnych. Podane na rys. 98 krzywe ilustrują i jedno i drugie w dostatecznym stopniu. Należy tutaj zauważyć, że napięcia powierzchniowe, mające dla niektórych produktów cukrowniczych wartości ponad 100,0, t. j. wartości wyższe od napięcia powierzchniowego wody przyjętego za 100,0, — nie świadczą jeszcze o tem, że wspomniane produkty absolutnie nie zawierają ciał powierzchniowo czynnych. Ponieważ sacharoza nieco podnosi napięcie powierzchniowe wody, więc wpływ nieznacznej ilości ciał powierzchniowo czynnych, przy tem samem stężeniu jej w roztworze cukrowym, może być zatuszowany. Roztwory więc wszystkich wyższych produktów rafinerskich (do których zaliczamy i kryształ rafinowany) tylko w takim razie nie zawierają ciał powierzchniowo aktywnych, jeśli wykazują to samo napięcie powierzchniowe, jak roztwory chemicznie czystej sacharozy przy tem samem stężeniu. Taki właśnie przypadek ma miejsce dla wyborowej rafinady. Dla kryształów rafinowanych rzecz się ma nieco inaczej. Wykazują one przeważnie napięcie powierzchniowe wyższe od wody destylowanej, lecz niższe od chemicznie czystej sacharozy. Wywoływane to jest, oczywiście, nie przez nieznacznie mniejszą zawartość sacharozy w ich roztworach (w porównaniu z roztworami czystej sacharozy o tem samem stężeniu), lecz przez pewną, choć bardzo małą, zawartość w nich substancyj powierzchniowo czynnych. Byłoby więc może bardziej zrozumiałem w użyciu praktycznem wyrażanie napięcia powierzchniowego rafinady i innych wyższych produktów rafinerskich jak również kryształów białych nierafinowanych w procentach od napięcia powierzchniowego chemicznie czystej sacharozy. Napięcie powierzchniowe sacharozy w granicach stężeń 20—30° Bx'a nie ulega zmianom i wynosi 103,3 przy temp. 20°C w % od napięcia wody destylowanej[1]). Przeliczając to napięcie na temp. 22°C i wyrażając w *dyn/cm*, otrzymamy napięcie sacharozy = = 75,26 *dyn/cm*. Takież samo napięcie po przeliczeniu ma wyborowa rafinada[2]). Robiąc te same przeliczenia dla lepszych kryształów białych,

---

[1]) Prof. K. Smoleński i inż. M. Werkenthinówna. „Napięcie powierzchniowe roztworów wodnych chemicznie czystej sacharozy". Gaz. Cukr. **62**, 1928, str. 529.

[2]) Aleksander Szymański. Pomiary porównawcze napięcia powierzchniowego produktów rafinerskich". G. C. **64**, 1929 r., str. 573 oraz Prace niniejsze XLVI.

otrzymamy wartości napięcia powierzchniowego: dla kryształów rafinowanych 73,95 *dyn/cm* i dla nierafinowanych 66,07 *dyn/cm*, dla stężenia 25° Bx'a i temp. 22°C; czyli w procentach od napięcia powierzchniowego chemicznie czystej sacharozy będziemy mieli: dla sacharozy 100,0, dla rafinady 100,0, dla kryształów rafinowanych 98,26 i dla kryształów nierafinowanych 87,79. Wartości te możnaby rozpatrywać, jako wartości maksymalne, pożądane dla jakości omawianych produktów i nazwać spółczynnikami ich napięcia powierzchniowego w stosunku do napięcia chemicznie czystej sacharozy.

Powracając do zabarwienia kryształów białych, należy zauważyć, że oznaczanie jego przy pomocy barwomierza Stammer'a nie daje możności sądzenia o charakterze tego zabarwienia, a intensywność zabarwienia wyrażona jest w jednostkach czysto porównawczych i względnych.

Metoda kolorymetryczna Stammer'a, używana dotychczas w cukrownictwie, polega na przyrównywaniu barwy roztworów produktów cukrowniczych do pewnej określonej barwy stałej, przyjętej za „normalną". Za jednostkę zabarwienia, czyli „stopień Stammer'a", przyjmujemy w tym razie zabarwienie, wywoływane przez nieokreśloną ilość substancji barwnej, zawartej w 100 cm^3 roztworu cukrowego i identyczne z zabarwieniem normalnego szkła Stammer'a przy stomilimetrowej wysokości warstwy obserwowanej cieczy. W praktyce dzielimy liczbę 100 przez liczbę milimetrów, otrzymaną na skali przyrządu przy zrównaniu zabarwienia, i rezultat przeliczamy w celach porównawczych wiadomym sposobem na 100° Bx'a lub na 100 cukru. Wspomniana metoda wychodzi z założenia że barwa fabrycznych produktów cukrowych sumuje się najczęściej z tych samych barw i ich odcieni, które tworzą specyficzne, żółte zabarwienie normalnego szkła Stammer'a. W rzeczywistości tak nie jest. Gdyby nawet wszystkie produkty cukrowe zawierały te same, i tylko te same, co do barwy substancje, jakie były użyte dla wytworzenia zabarwienia normalnych szkieł Stammer'a, to i w tym razie musiałyby występować odchylenia od barwy „normalnej", uwarunkowane zmiennym wzajemnym stosunkiem ilościowym składników barwnych w różnych produktach cukrowych. Zmiana wzajemnych stosunków ilościowych różnych substancyj barwnych, zawartych w roztworze, powoduje nietylko zmianę intensywności zabarwienia, lecz również zmianę w odcieniu, w jego charakterze. Stały charakter zabarwienia danego szkła „normalnego" może się zgadzać ze zmiennym charakterem zabarwienia różnych produktów cukrowych tylko w rzadkich przypadkach; praktyka stwierdza to w zupełności. Powoduje to pewne trudności przy wykonywaniu dokładnych oznaczeń tak prostą metodą i prowadzi do niewspółmiernych błędów, nie dających się skorygować zapomocą określonej poprawki. Pomimo usług, które oddaje barwomierz Stammer'a w praktyce fabrycznej przy przybliżonem oznaczaniu zabarwienia produktów cukrowniczych, metoda ta nie może być stosowana do pomiarów ścisłych, mogących służyć za podstawę przy wnioskowaniu o charakterze zabarwienia tych produktów. Ponieważ znajomość charakteru zabarwienia, szczególniej dla kryształów białych, posiada dla cukrownictwa praktyczne znaczenie, — prowadzi to do wniosku o konieczności posługiwania się w tym celu bardziej ścisłą i bardziej odpowiednią pod tym względem metodą pomiarów. Taką metodą jest metoda spektrofotometryczna oznaczania zabarwienia.

Założenia tej metody oparte są o przesłanki, wypływające z elektromagnetycznej teorji światła i określające stosunek energji świetlnej pada-

jącej do energji świetlnej wychodzącej przy przejściu promieniowania świetlnego przez substancje przezroczyste. Metoda spektrofotometryczna daje możność zmierzenia stopnia pochłaniania światła o falach każdej długości przez warstwę danego ciała przezroczystego określonej grubości, a więc i przez warstwę jakiegobądź roztworu cukrowego. Każde przezroczyste ciało zabarwione, oglądane w świetle białem, posiada barwę promieni, które przepuszcza; barwa ta, jak wiadomo, jest dopełniającą względem pochłoniętych barw widmowych, przyczem promienie różnej barwy, czyli różnej długości fali są absorbowane w różnym stopniu. Z tego punktu widzenia dwa roztwory, wzięte w warstwach jednakowej grubości, mają jednakowe zabarwienie tylko w takim razie, jeśli absorbują promienie świetlne o jednakowej długości fali i w tym samym jednakowym stopniu. Zatem dla oznaczenia zabarwienia należy kolejno oznaczyć stopień pochłaniania promieni monochromatycznych różnego rodzaju (o różnej długości fali) przez określoną warstwę danego roztworu. Im więcej wykonamy oznaczeń dla tegoż samego roztworu, czyli im mniejsze będą różnice w długości fal badanych kolejno promieni, tem dokładniejszy i pełniejszy będzie obraz zabarwienia danego roztworu. Roztwory cukrów białych ujawniają najczęściej odcienie żółty; czerwony i zielonkawy; pochłaniają więc promienie dodatkowe: fioletowo-niebieskie, jako dodatkowe do żółtej; zielone, jako dodatkowe względem czerwonej i czerwone, jako dodatkowe względem zielonej. W określeniach zabarwienia nie ograniczamy się jednak tylko do wspomnianych obszarów widma, lecz oznaczamy stopień absorpcji jeszcze dla promieni innych barw zasadniczych i ich odcieni. W ten sposób otrzymujemy możliwie pełną charakterystykę zabarwienia badanego produktu.

Opisanie samego spektrofotometru polaryzacyjnego, jego konstrukcji i złożonej optyki, nie wchodzi w zakres niniejszej pracy, wymagałoby to oddzielnego referatu. Pod tym względem podajemy tu schematycznie tylko zasady ogólne. Światło białe ze stałego źródła wchodzi do przyrządu i w postaci dwóch promieni równoległych przechodzi przez dwie, ściśle zespolone ze sobą, warstwy badanego roztworu o różnej grubości[1]). Każdy z dwóch promieni może być skierowany albo do jednej, albo do drugiej warstwy. Oba promienie po wyjściu z roztworu ulegną osłabieniu, nie w tym samym jednak stopniu, albowiem absorbujące energję świetlną warstwy roztworu są różnej grubości. Po wyjściu z roztworu każdy ze wspomnianych promieni, przy pomocy wielu elementów optycznych, zostaje spektralnie rozłożony i spolaryzowany w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych. Obserwowane pole widzenia będzie posiadało barwę, odpowiadającą barwie promienia określonej długości fali (specjalne urządzenie pozwala na „nastawienie" na taką, lub inną długość fali), lecz obie połówki pola będą posiadały nierówną jasność wskutek wspomnianego niejednakowego osłabienia promieni pierwotnych. Obracając analizator, osiągamy równą jasność barwy w polu widzenia, przyczem następuje przytłumienie jasności promienia, który przechodził przez cieńszą warstwę.

Otrzymany na skali kąt β_1 znajduje się w określonym związku ze zdolnością absorpcyjną roztworu w stosunku do promieni o danej określonej fali świetlnej. Każdy z dwóch promieni spolaryzowany jest w kierunkach do siebie prostopadłych, robimy więc drugie takież samo oznaczenie,

[1]) Różnica w grubościach tych warstw oznacza grubość warstwy roztworu, dla której pragniemy określić absorpcję promieni świetlnych.

lecz przy zmienionej pozycji warstw roztworu względem promieni przez nie przechodzących: promień, który poprzednio przechodził przez grubszą warstwę, będzie przechodził wskutek tej zmiany przez cieńszą warstwę i odwrotnie. Po wyrównaniu jasności pola widzenia przy pomocy obrotu analizatora, otrzymujemy nowy kąt β_2. Wzajemne zależności tych kątów i ich związek z pochłoniętą przez roztwór energją świetlną określa elektromagnetyczna teorja światła wogóle, stosowana zaś przy pomiarze metoda ekstynkcji — w szczególe; zależności te ujęte są w równaniach:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{Tg\,\beta_2}{Tg\,\beta_1} \quad \text{i} \quad \frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha \cdot d}$$

w których I_0 oznacza padającą (wchodzącą) energję świetlną, I—przepuszczoną energję świetlną, d — grubość warstwy roztworu; α jest spółczynnikiem ekstynkcji czyli gaszenia.

Z równań tych otrzymamy:

$$10^{-\alpha \cdot d} = \frac{Tg\beta_2}{Tg\,\beta_1},$$

a logarytmując:

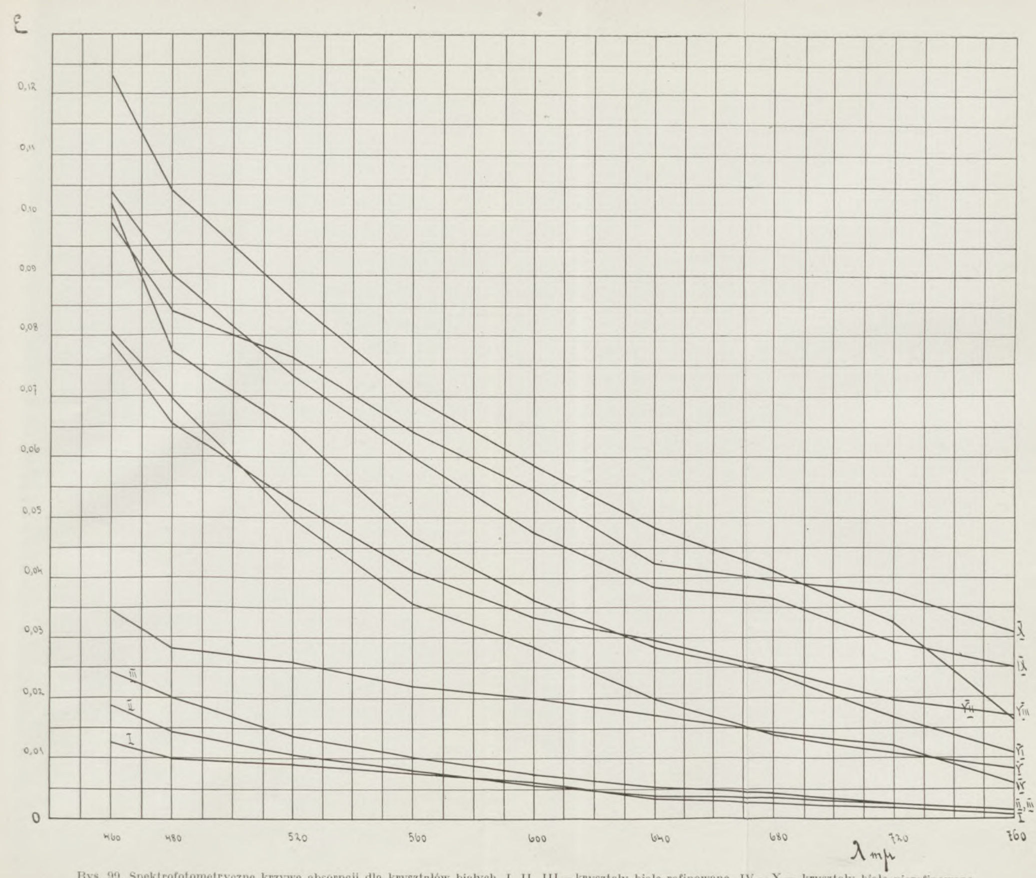
$$\lg\,(10^{-\alpha \cdot d}) = \lg Tg\,\beta_2 - \lg Tg\,\beta_1, \text{ a więc } \alpha . d = \lg Tg\,\beta_1 - \lg Tg\,\beta_2.$$

Ponieważ kąty β_1 i β_2 otrzymujemy z pomiaru, więc biorąc logarytmy ich tangens'ów i dzieląc otrzymaną dodatnią różnicę logarytmów przez d, czyli grubość warstwy, otrzymujemy: $\frac{\lg Tg\,\beta_1 - \lg Tg\,\beta_2}{d} = \alpha$, a więc spółczynnik ekstynkcji.

Spółczynnik ekstynkcji jest matematycznym wyrazem stopnia absorpcji energji świetlnej przez warstwę roztworu grubości 1 *cm* i ma określoną treść pod względem fizycznym dla promieniowania jednorodnego, t. j. dla promieni o określonej długości fali świetlnej. W tem znaczeniu jest on dla zabarwienia wartością bezwzględną.

Oznaczając spółczynniki gaszenia dla promieni jednorodnych o różnej długości fali, pochłanianych przez dany roztwór, możemy wykreślić dla niego krzywą absorpcji, charakteryzującą zabarwienie roztworu w szczegółach i w całości. Dla wykreślenia krzywej należy przeliczać spółczynniki ekstynkcji na 100 *gr* substancji w 100 cm^3 roztworu. Spektrofotometryczna metoda pomiarów zabarwienia jest jak gdyby analizą tego zabarwienia: rozkładamy zabarwienie na części składowe i określamy własności barwne poszczególnych składników, przyczem zabarwienie wyrażamy w jednostkach bezwzględnych. Ponieważ tak lub inaczej zabarwienie produktów cukrowych zależy od własności barwnych zawartych w tych produktach ciał barwnych, ponieważ własności te dla różnych ciał są różne, więc wspomniana metoda zbliża nas do poznania tych ciał barwnych. H. Lundén[1]) uważa, że każde ciało barwne daje się scharakteryzować spektrofotometrycznie, więc w zasadzie jest możliwe rozróżnianie tych ciał w produktach cukrowych, a nawet ilościowe ich ozna-

[1]) Dr. Harald Lundén, „Einige Anwendungen von spektrophotometrischen Messungen in der Zuckerindustrie". Z Ver. Deut. Zuckerind. **76**, 1926, str. 780.



Rys. 99. Spektrofotometryczne krzywe absorpcji dla kryształów białych. I, II, III — kryształy białe rafinowane, IV — X — kryształy białe nierafinowane.

czanie. Stając na gruncie praktycznym, należy zaznaczyć, że spektrofotometryczne krzywe absorpcji charakteryzują dokładnie produkty cukrowe pod względem zabarwienia, dają więc możność porównywania różnych produktów pod tym względem, co posiada w stosunku do różnych kryształów białych szczególnie ważne znaczenie. Biorąc pod uwagę własności barwne różnych ciał barwnych i zdolności adsorpcyjne kryształów i węgli, przejawiane w stosunku do tych ciał, można przyjść do wniosku, że zabarwienie jednych kryształów białych może być bardziej szkodliwe, t. j. mniej usuwalne, gdy zabarwienie innych kryształów — mniej szkodliwe, t. j. bardziej usuwalne. Wspomniana metoda pozwala na rozpoznanie i rozklasyfikowanie kryształów pod tym względem. Ma to praktyczną wartość szczególnie dla rafinerji.

Rezultaty spektrofotometrycznych pomiarów zabarwienia, wykonanych przez nas dla różnych kryształów białych, uwidocznione są na dwóch wykresach (Rys. 99 i 100) i w tablicy spółczynników ekstynkcji ε, przeliczonych na 1 *cm* grubości warstwy i na 100 *gr*/100 *cm*³ roztworu. Spółczynniki ekstynkcji były oznaczane dla każdego z poszczególnych kryształów białych przy długości λ fali świetlnej: 760; 720; 680; 640; 600; 560; 520; 480 i 460 milimikronów ($m\mu$), t. j. w granicach obszaru widma od barwy czerwonej do fiołkowo-niebieskiej. Do wszystkich pomiarów brano roztwory 50 *gr* kryształu do 100 *cm*³; roztwory były filtrowane przez sączki ze ścisłej bibuły. Wszystkie kryształy czyniły zadość istniejącym dla kryształów białych normom, znacznie jednak się różniły pomiędzy sobą ogólnym wyglądem zewnętrznym. Kryształy są oznaczone w tablicy i na wykresach (Rys. 99 i 100), numerami od I do X włącznie, Nr. Nr. I, II i III — są to kryształy rafinowane.

Dla numerów I, III, IV, X i VIII były poprzednio oznaczone również krzywe napięć powierzchniowych, podane na wykresie (Rys. 98) pod literami odpowiednio: *a*, *b*, *c*, *d* i *e*.

Wykres rys. 99 sporządzony jest w ten sposób, że na osi odciętych odłożono kolejno długości fal świetlnych a na osi rzędnych odpowiednie spółczynniki ekstynkcji, oznaczone z pomiarów i przeliczone na 1 *cm* grubości i 100 *gr*/100 *cm*³ roztworu. Wykreślone krzywe oznaczone są numerami odpowiednich kryształów.

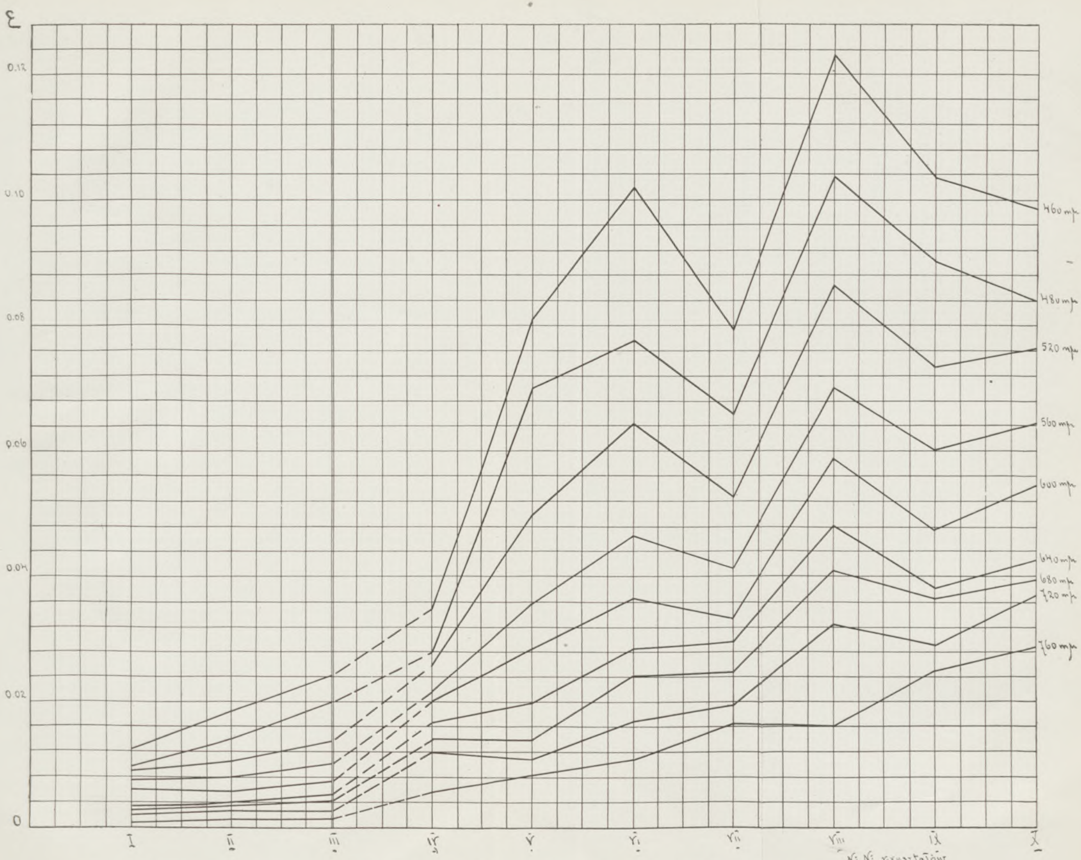
Rozpatrując wykres rys. 99 dostrzega się łatwo, że mamy tu wogóle dwa rodzaje krzywych: jedne zbliżają się bardziej do linij prostych i leżą niżej, drugie są bardziej wygięte i leżą wyżej; pierwsze dotyczą kryształów rafinowanych (I, II, III), drugie — zwyczajnych kryształów białych. Pewnym łącznikiem pomiędzy temi odrębnemi typami jest krzywa IV dla najlepszego z wyglądu zewnętrznego kryształu wśród innych nierafinowanych; leży ona jednak znacznie wyżej od innych krzywych bardziej do niej podobnych i zdradza swoje pochodzenie w fali 720 $m\mu$, robiąc znaczny skok. Wszystkie krzywe absorpcji wogóle wykazują dla badanych kryształów znaczną chłonność dla promieni zielono-niebieskich, niebieskich i niebiesko-fiołkowych. Jeśli jednak wziąć stosunek spółczynników ekstynkcji dla skrajnych promieni świetlnych całego obserwowanego obszaru widma (ε przy 460 $m\mu$ do ε przy 760 $m\mu$), to stosunek ten dla każdego z kryształów rafinowanych jest znacznie większy, gdy dla kryształów zwyczajnych, nie wyłączając IV, jest o wiele mniejszy. Wykreśliwszy spektrofotometryczną krzywą dla danego kryształu, poznajemy z jej kształtu, do jakiej kategorji należy badany kryształ. Bardziej jednolity charakter zabarwienia kryształów rafinowanych, odzwiercia

dlany przez ich krzywe absorpcji, wskazuje na bardziej jednolity charakter zawartych w tych kryształach ciał barwnych. Czynnikiem wyrównywującym jest tutaj filtracja węglowa, zdolność adsorpcyjna węgla w stosunku do ciał barwnych wogóle i jego zdolność selekcyjna w szczególe. Najwidoczniej kryształy rafinowane zawierają tylko drobne ilości i tylko jeden gatunek ciał barwnych; są to resztki ciał żółtawych, które pochłaniają promienie niebieskie i fiołkowo-niebieskie. Stwierdzają to spółczynniki ekstynkcji, które, mając dla kryształów rafinowanych dla promieni innych barw wartości niemal znikome, wzrastają bardziej, właśnie, w promieniach tej barwy. Z kryształów rafinowanych I, II, III kryształ I jest najlepszy, następne — trochę gorsze; widać to jednocześnie z wykreślonych krzywych ich adsorpcji; różnice te tak dla samych kryształów, jak i dla ich krzywych są niewielkie. Ciekawem jest, że te same kryształy I i III wykazują również różnice w napięciu powierzchniowem i tak samo względnie niewielkie: krzywe ich napięć powierzchniowych oznaczone są na rys. 98 odpowiednio literami *a* i *b*.

Spółczynniki ekstynkcji „ε" kryształów białych dla fal świetlnych różnej długości λ w mμ.

Nr. Nr. kryształów	λ=760 ε	720 ε	680 ε	640 ε	600 ε	560 ε	520 ε	480 ε	460 mμ ε
I	0,00064	0,00196	0,00262	0,00330	0,00671	0,00821	0,00894	0,00965	0,01248
II	0,00130	0,00262	0,00329	0,00395	0,00564	0,00826	0,01056	0,01424	0,01844
III	0,00130	0,00261	0,00404	0,00527	0,00724	0,01010	0,01369	0,02002	0'02431
IV	0,00580	0,01234	0,01442	0,01716	0,02029	0,02176	0,02594	0,02801	0,03467
V	0,00844	0,01111	0,01400	0,02004	0,02852	0,03599	0,04993	0,06984	0,08102
VI	0,01104	0,01696	0.02434	0,02851	0,03645	0,04662	0,06430	0,07741	0,10167
VII	0,01672	0,01963	0,02502	0,02980	0,03346	0,04117	0,05260	0,06557	0,07915
VIII	0,01626	0,03249	0,04104	0,04811	0,05874	0,07004	0,08586	0,10370	0,12293
IX	0,02510	0,02917	0,03654	0,03830	0,04739	0,06005	0,07338	0,09000	0,10330
X	0,03086	0,03739	0,03956	0,04241	0,05444	0,06430	0,07634	0.08400	0,09856

Zupełnie inny obraz zabarwienia dają spektrofotometryczne krzywe badanych kryształów zwyczajnych. Wykazując również większą absorpcję w świetle niebieskiem i fiołkowo-niebieskiem (kryształy zawierają większą



Rys. 100. Zabarwienie różnych kryształów białych w świetle o fali tej samej długości. I, II i III — kryształy rafinowane, IV — X — kryształy nierafinowane.

ilość ciał żółto zabarwionych), posiadają one wogóle znacznie większe spółczynniki ekstynkcji; mamy więc tu do czynienia z wieloma rodzajami ciał barwnych i w większej znacznie, niż w kryształach rafinowanych, ilości; zabarwienie kryształów zwyczajnych jest wielokrotnie większe od zabarwienia kryształów rafinowanych i pochodzi od różnego rodzaju ciał barwnych. Poszczególne kryształy nierafinowane wykazują pomiędzy sobą duże różnice w spółczynnikach ekstynkcji. Kryształ X wyróżnia się największym spółczynnikiem gaszenia dla promieni czerwonych (długość fali 760 — 720 $m\mu$) w porównaniu z innemi kryształami, zawiera więc większe ilości ciał zielonych; natomiast kryształ VIII ma spółczynnik gaszenia dla promieni czerwonych znacznie niższy od X, lecz zato wyższy spółczynnik ekstynkcji dla światła fiolkowo-niebieskiego i promieni innych barw; spółczynniki te (prócz barwy czerwonej) są wogóle dla VIII najwyższe z pośród wszystkich innych kryształów. Kryształy VIII i X najlepiej uwydatniają odmienny charakter swego zabarwienia w swoich krzywych absorpcji. Kryształ VIII zawiera mniej zielonych, lecz więcej żółtych i czerwonych ciał barwnych w stosunku do kryształu X; ten ostatni zaś odwrotnie. Jak widać z rys. 98, wykazują omawiane kryształy różnice również w napięciach powierzchniowych: kryształ VIII oznaczony jest literą *e*, kryształ X — literą *d*. Wśród innych kryształów zwyczajnych wyróżnia się mniejszem zabarwieniem i kształtem swojej spektrofotometrycznej krzywej, jak wspominaliśmy, kryształ IV; posiada on również wyższe napięcie powierzchniowe, krzywa *c* na rys. 98.

Dla lepszego uwypuklenia różnic, wykazywanych przez różne kryształy białe co do stopnia absorpcji tych samych jednorodnych promieni świetlnych, podajemy wykres (Rys. 100).

Na wykresie tym odłożone zostały na osi odciętych kolejne numery badanych kryształów, na osi zaś rzędnych — wszystkie spółczynniki ekstynkcji tych kryształów. Przez połączenie linjami spółczynników gaszenia dla tegoż samego światła jednorodnego, lecz dla różnych kryształów, otrzymujemy wykresy, wskazujące na wzrost, lub spadek zabarwienia poszczególnych kryształów dla promieni o tej samej określonej długości fali. Jak widzimy z wykresu, są to linje prawie proste dla kryształów rafinowanych (świadczące o małych wahaniach w zabarwieniu) i linje łamane o różnych załamaniach dla kryształów zwyczajnych. Dla łatwiejszej orjentacji kryształy rafinowane oddzielone są linją pionową podwójną od kryształów nierafinowanych i połączone z niemi linjami przerywanemi Wykres nie wymaga bliższych wyjaśnień.

Nadmienić jeszcze należy o niewyjaśnionym dotychczas bliżej wpływie, wywieranym na zabarwienie przez najsubtelniejsze męty, znajdujące się w badanych roztworach. Wiadomo, że ów, niedostrzegalny gołem okiem, męt chłonie promienie świetlne, zachowując się przytem różnie względem promieni różnej barwy. Być może, każdemu danemu rodzajowi ciał barwnych towarzyszy określony rodzaj mikroskopijnych mętów; możliwym jest również przygodny ich charakter, lub wreszcie i jedno i drugie. Tak, czy inaczej, ma to wpływ na zabarwienie produktu, a więc i na kształt spektrofotometrycznej krzywej. Stosowanie sączków membranowych prowadzi częściowo do poznania aktywności mętów pod omawianym względem, lecz równocześnie oddala nas od wykazywanego faktycznie zabarwienia produktu, wspomniany bowiem męt mikroskopijny stanowi jednak integralną część badanego objektu. Przy pomiarach mieliśmy na względzie zabarwienie kryształów, jako produktów gotowych, chodziło więc o otrzymanie roztworów pozbawionych jakich-

kolwiekbądź zanieczyszczeń mechanicznych i zupełnie klarownych w zwykłem znaczeniu tego słowa. To też używaliśmy do filtracji ścisłych sączków zwyczajnych. Co do wpływu stężenia jonów wodorowych, to nie mógł on w danym razie wywoływać jakichś niewspółmiernych różnic w rezultatach pomiarów zabarwienia, gdyż wykładniki *pH* dla wszystkich badanych kryształów wykazywały zaledwie minimalne różnice.

Wyczerpując treść niniejszej pracy, pragniemy jeszcze zaznaczyć, że tensiometryczne pomiary napięcia powierzchniowego i spektrofotometryczne pomiary zabarwienia kryształów białych, rozszerzając i pogłębiając ocenę jakości tych produktów, torują jednocześnie drogi ku podniesieniu tej jakości w praktyce.

STRESZCZENIE.

Autor podaje zarys powstawania i nagromadzania się ciał barwnych w produktach cukrowniczych i wyjaśnia wpływ ciał barwnych, zawartych w cukrzycy, na zabarwienie kryształu białego. Zabarwienie ogólne kryształu sumuje się z zewnętrznego, pochodzącego od cieniutkiej warstewki odcieku, pozostającego na powierzchni kryształu, i z wewnętrznego, zależnego od adsorpcji ciał barwnych przez powierzchnię powstającej warstewki cukru.

W rafinerji ciała barwne usuwane są przez filtrację mechaniczną (grubo rozproszone) i głównie przez filtrację kostną, która przez adsorpcję usuwa ciała barwne koloidalnie rozproszone. Jednocześnie filtracje te usuwają ciała powierzchniowo czynne, do których należą i ciała barwne, i podwyższają napięcie powierzchniowe (Tablice oraz Rys. 95, 96 i 97).

Autor oznaczył dla znacznej liczby kryształów białych, zwykłych i rafinowanych, zabarwienie w stopniach Stammer'a oraz napięcie powierzchniowe. Zabarwienie dla kryształów zwykłych wahało się od 0,55 do 2,38, dla kryształów rafinowanych 0,15 — 0,39; napięcie zaś powierzchniowe: dla kryształów zwykłych — 90,5% do 80,5%, a dla rafinowanych — 101,3 do 98,0, przyczem znaleziono ściśle tę samą kolejność dla wzrastających zabarwień i spadających napięć. Rys. 98 podaje zależność napięcia od stężenia dla niektórych kryształów rafinowanych (*a*—*b*) i zwykłych (*c*—*e*).

Autor wykonał również spektrofotometryczne oznaczenia zabarwienia dla szeregu cukrów białych: rafinowanych (I — III) i zwykłych (IV—X) (Tablica i Rys. 99 i 100). Cukry rafinowane mają wyższy stosunek spółczynników ekstynkcji dla fali 460 względem 760, aniżeli zwykłe cukry białe.

ALEXANDRE SZYMAŃSKI.

La coloration et la tension superficielle des sucres de consommation.

Résumé.

L'auteur donne un aperçu de la formation et de l'accumulation des substances colorantes dans les produits de sucrerie et examine l'influence des matières colorantes contenues dans la masse-cuite sur la coloration du sucre

blanc. La coloration totale des cristaux de sucre se compose d'une part de la coloration extérieure, provenant d'une couche fine d'égout qui reste sur la surface du cristal, de l'autre — de la coloration intérieure qui dépend des substances colorantes adsorbées par la couche de sucre qui est en train de cristalliser. Dans les raffineries les substances colorantes sont éliminées par la filtration mécanique (substances à dispersion plus grossière) et principalement par la filtration sur noir animal, qui élimine par adsorption les substances colorantes dispersées colloïdalement. Ces filtrations éliminent en même temps les substances superficiellement actives, auxquelles appartiennent aussi les substances colorantes, et produisent une augmentation de la tension superficielle des produits filtrés (Tables et Fig. 95, 96 et 97).

L'auteur détermina la coloration en degrés Stammer et la tension superficielle pour nombre de sucres blancs ordinaires et raffinés. Les colorations des sucres ordinaires variaient entre 0,55 et 2,38, les tensions superficielles — entre 90,5% et 80,5%, les colorations des sucres raffinés (cristallins) variaient entre 0,15 et 0,39, les tensions superficielles — entre 101,3 et 98,0. On trouva en même temps que l'ordre successif des sucres, rangés d'après les colorations montantes, était exactement le même que l'ordre des sucres, rangés selon les tensions superficielles diminuantes. La Figure 98 donne la dépendance entre la tension superficielle et la concentration pour des solutions de plusieurs sucres raffinés (cristaux) (a—b) et ordinaires (c—e).

L'auteur effectua encore des déterminations spectrophotométriques de la coloration pour nombre de sucres blancs raffinés (I—III) et ordinaires (IV—X) (Table et Fig. 99 et 100). Les rapports des coefficients d'extinction pour l'onde 460 mμ aux coefficients d'extinction pour l'onde 760 mμ sont plus grands pour les sucres raffinés que pour les sucres blancs ordinaires.

Dobrzelin.

XLVIII

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. T. PIETRZYKOWSKI.

Konduktometryczne oznaczanie popiołu w cukrach białych.*)

Zawartość popiołu jest jedną z cech, charakteryzujących istotną wartość produktów cukrowniczych. Ogólna zawartość niecukrów jest proporcjonalna do ilości popiołu. Ilość cukru krystalicznego, który można otrzymać z danego produktu, czyli t. zw. Rendement, może być dość dokładnie obliczone przez odjęcie od polaryzacji produktu—pięciokrotnie wziętej zawartości popiołu. Szczególnie ważne znaczenie posiada oznaczanie zawartości popiołu w produktach wysokiej czystości, np. w cukrach surowych.

Do oznaczania popiołu w produktach cukrowniczych służy, jak wiadomo, metoda spopielania odpowiedniej odważki z kilkunastu kroplami czystego stężonego H_2SO_4 w piecu muflowym w temperaturze, nieprzekraczającej 750°—800°. Od otrzymanej zawartości popiołu „siarczanowego" odejmuje się 10% w celu otrzymania zawartości t. zw. „popiołu węglanowego", charakteryzującej dany produkt [1]).

Ta powszechnie przyjęta metoda oznaczania popiołu, aczkolwiek nie jest trudną, wymaga jednak dość dużo czasu, posiadania pieca muflowego i dobrego wyciągu. To też już oddawna, bo od lat zgórą 40, czynione były próby opracowania metody oznaczania zawartości popiołu w produktach cukrowniczych zapomocą pomiarów przewodnictwa elektrycznego ich roztworów wodnych.

Roztwory wodne, jak wiadomo, zawdzięczają własność przewodze-

---

*) Gaz. Cukr., **69**, 1931 r., str. 423.

[1]) Wielokrotnie już zwracaliśmy uwagę, że ten powszechnie przyjęty sposób wyrażania zawartości popiołu jest zupełnie niesłuszny, albowiem: a) przejście od popiołu siarczanowego do popiołu węglanowego wymaga odjęcia nie 10% lecz ok. 20—25%; b) popiół zawarty jest w produkcie nie w postaci węglanów, lecz w postaci katjonów (głównie *K*), związanych z anjonami organicznemi. Chcąc otrzymać zawartość niecukru organicznego należy od niecukru ogólnego odjąć popiół „katjonowy", a nie t. zw. węglanowy, jak to dziś, fałszywie, czynimy.

K. S.

nia prądu elektrycznego, obecności w nich t. zw. jonów czyli atomów lub grup atomowych, obdarzonych ładunkiem elektrycznym: dodatnim (katjony) lub ujemnym (anjony). Jony powstają przy przejściu do roztworu pewnych substancyj, mineralnych lub organicznych, zwanych „elektrolitami". Do elektrolitów należą: sole, kwasy i zasady, które w rotworze ulegają elektrolitycznej dysocjacji, dając jony, np.

$$KCl \rightleftarrows K^{\cdot} + Cl'.$$

Stopień dysocjacji α (stosunek stężenia cząsteczek zdysocjowanych do ogólnego stężenia cząsteczek) jest dla soli w roztworach niezbyt stężonych bardzo znaczny i wzrasta z rozcieńczeniem roztworu.

Przewodnictwo elektryczne λ dla danej soli jest proporcjonalne do stężenia cząsteczek zdysocjowanych, a więc: do ogólnego stężenia cząsteczek c i do stopnia dysocjacji α:

$$\lambda = k.\alpha.c \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Przy dostatecznem rozcieńczeniu $\alpha = 1{,}0$ (całkowita dysocjacja) i wtedy przewodnictwo jest wprost proporcjonalne do ogólnego stężenia soli.

Jest rzeczą zupełnie jasną, że metodą przewodnictwa elektrycznego, zwaną też *metodą konduktometryczną*, można oznaczać zawartość *popiołu* tylko *rozpuszczalnego w wodzie* i przechodzącego do roztworu w postaci elektrolitu. Metoda jest względnie łatwa tylko w przypadku, kiedy mamy do czynienia z roztworem jakiejś jednej określonej czystej soli. Obecność kilku różnych soli, szczególniej soli organicznych kwasów i zasad, oraz obecność w roztworze nieelektrolitów, a więc związków organicznych, nieulegających dysocjacji elektrolitycznej (do takich nieelektrolitów należy sacharoza) — bardzo utrudnia prawidłowe oznaczenie popiołu tą metodą.

Nic też dziwnego, że pierwsze próby opracowania konduktometrycznej metody oznaczania popiołu w produktach cukrowniczych, poczynione przez E. Reichert'a i inn. około r. 1890, chybiły celu.

Zbliżenie się do prawidłowego rozwiązania zadania stało się możliwem dopiero po ogłoszeniu drukiem (w r. 1892) czysto naukowej pracy znakomitego fizyko-chemika szwedzkiego Svante Arrhenius'a, dotyczącej „wpływu nieznacznych ilości nieelektrolitów na przewodnictwo elektryczne wodnych roztworów elektrolitów". W pracy tej Arrhenius przez wykonanie licznych pomiarów przewodnictwa elektrycznego dla różnych soli, np. KCl, K_2SO_4 i inn., z jednej strony w czysto wodnych roztworach o różnem stężeniu, z drugiej zaś—wobec różnych nieelektrolitów (jako to: aceton, alkohole, sacharoza i inne) w różnem ich stężeniu—udowodnił:

1) że przewodnictwo elektrolitu ulega zmniejszeniu przez dodanie nieelektrolitu do roztworu; stopień obniżenia przewodnictwa zależy od stężenia nieelektrolitu oraz od natury zarówno nieelektrolitu jak i elektrolitu;

2) że wpływ ten da się dość dokładnie wyrazić wzorem:

$$\lambda_s = \lambda\,(1 - \alpha/_2\, x)^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2),$$

w którym: λ_s oznacza przewodnictwo soli w roztworze, zawierającym nieelektrolit, λ — przewodnictwo czysto wodnego roztworu soli, x—stężenie nieelektrolitu, wyrażone w $cm^3/100\ cm^3$, tak iż

$$x = \frac{p}{d} \cdot \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2'),$$

gdzie p — wyraża stężenie wagowe ($gr/100\ cm^3$) nieelektrolitu, zaś d — jego ciężar właściwy (np. dla sacharozy $d = 1{,}59$); α — spółczynnik, charakterystyczny dla danego elektrolitu i nieelektrolitu. Dla sacharozy, w stężeniu 5 $gr/100\ cm^3$, Arrhenius znalazł:

$$\text{dla soli: } \frac{n}{40} KCl; \quad \frac{n}{20} K_2SO_4; \quad \frac{n}{40} BaCl_2;$$

$$\alpha : 0{,}0295; \qquad 0{,}0334; \qquad 0{,}0309.$$

Arrhenius wiedział o usiłowaniach chemików cukrowniczych opracowania metody oznaczania popiołu w produktach cukrowniczych na zasadzie przewodnictwa elektrycznego, i w pracy swej daje teoretyczne wskazówki, jakby—zdaniem jego—zadanie to rozwiązać należało.

W r. 1910 chemik cukrowniczy p. E. Lange[1]), korzystając z wyników pracy Arrhenius'a i jego wskazówek, opracował podstawy oznaczania popiołu w produktach cukrowniczych. Przedewszystkiem ustalił, jakie rozcieńczenie potrzebne jest dla różnych produktów, ażeby uzyskać prawie całkowity stopień dysocjacji ($\alpha = 1{,}0$) i przez to proporcjonalność między stężeniem soli i przewodnictwem.

Następnie na zasadzie licznych oznaczeń przewodnictwa właściwego roztworów cukrów surowych różnych rzutów ($c = 5\ gr/100\ cm^3$) i równolegle wykonanego oznaczenia (metodą spopielania) popiołu t. zw. „węglanowego" — zestawił tablicę i wykres do oznaczania popiołu w cukrach surowych metodą konduktometryczną. Tablica ta („pomocnicza") obejmuje zawartości popiołu od 0,5% do 3,0%.

W celu dokładniejszego i bardziej ogólnego rozwiązania zadania Lange oznaczył następnie wartość spółczynnika α w przytoczonym wyżej wzorze Arrhenius'a dla soli, zawartych w melasie (a więc i w produktach cukrowniczych), oznaczając przewodnictwo roztworów melasu o stałem stężeniu z dodaniem różnych ilości cukru. Znalazł, iż spółczynnik α wynosi średnio = 0,0308. Korzystając z tego spółczynnika i ze wzoru Arrhenius'a, Lange przerachował dane tablicy „pomocniczej" na przewodnictwa, jakieby odpowiadały roztworom wyłącznie samych soli (bez sacharozy), przyjmując przytem, że cukry surowe I rzutu, zawierające 0,5 — 1,5% popiołu, posiadają polaryzację 95, cukry dalszych rzutów o zawartości popiołu 1,5 — 2,5% — polaryzację 90, a przy 2,5—3,0% popiołu — polaryzację 85. W ten sposób ułożona została tablica „główna", podająca %-ty popiołu, odpowiadające pewnemu przewodnictwu (popiołu bez sacharozy), przy stężeniu produktu 5 $gr/100\ cm^3$.

Badając teraz pewien produkt o polaryzacji P, oznaczamy jego przewodnictwo właściwe przy stężeniu roztworu 5 $gr/100\ cm^3$, następnie według wzoru Arrhenius'a i spółczynnika $\alpha = 0{,}308$ obliczamy przewodnictwo samego popiołu (bez sacharozy) i z tablicy „głównej" znajdujemy % popiołu w produkcie.

W r. 1925 firma „Ströhlein & Co, Braunschweig" wypuściła przyrząd pomysłu dra F. Tödt'a do konduktometrycznego oznaczania popiołu w produktach cukrowniczych[2]).

Aparat ten przedstawia w wygodnej formie zespół części, potrzeb-

---

[1]) A. E. Lange, Z. Ver. Deut. Zuckerind., **60**, 1910, str. 359.
[2]) Z. Ver. Deut. Zuckerind., **75**, 1925 r., str. 429.

nych do oznaczania przewodnictwa roztworu (porównaj dalej: metodyka mierzenia przewodnictwa), przyczem na odpowiednich skalach odczytuje się bezpośrednio % popiołu t. zw. węglanowego. Przyrząd przeznaczony jest głównie do oznaczania popiołu rozpuszczalnego w cukrach surowych. W 1927 roku ukazał się podobny przyrząd dra Šandery[1]).

Posiadając w C. L. C. od 1925 r. przyrząd dra Tödt'a i przekonawszy się, że oznaczanie tym przyrządem zawartości popiołu rozpuszczalnego w cukrach surowych różnych rzutów, o zawartości popiołu 0,5% do 3,0% jest bardzo łatwe i zupełnie pewne, — spróbowaliśmy zastosować ten przyrząd do oznaczania popiołu w produktach najwyższej czystości, o zawartości popiołu poniżej 0,5%. Odpowiednie doświadczenia wykonaliśmy wspólnie z p. M. Werkenthin w czasie kampanji 1926/27 r. w rafinerji Dobrzelińskiej, oznaczając zawartość popiołu we wszystkich produktach rafinerskich, aż do ulepów rafinadowych i samej rafinady włącznie. Do oznaczeń tych wykorzystaliśmy skale pomocnicze przyrządu Tödt'a, służące właściwie do oznaczania „popiołu" w wodzie, użytej do rozpuszczania cukru surowego (w celu wprowadzenia odpowiedniej poprawki). Rozpuszczaliśmy 10 *gr* substancji suchej produktu do 100 cm^3, a znalezione na skali zawartości popiołu dzieliliśmy przez 2. Oznaczając równolegle zawartość popiołu w pewnych produktach rafinerskich zwykłą metodą spopielania, znaleźliśmy dostateczną dla celów praktycznych zgodność oznaczeń.

Posiadłszy w ten sposób metodę, która pozwala oznaczać szybko i dostatecznie pewnie nawet tak nikłe zawartości popiołu, jak 0,001 — 0,002%, zechcieliśmy zastosować ją do oznaczania popiołu w cukrach białych, zwykłych i rafinowanych. Dla cukrów tych zawartość popiołu daje, według naszego przekonania, możność lepszej oceny rzeczywistej ich wartości technicznej i handlowej, aniżeli polaryzacja.

Wobec dużej wagi rozwiązywanego zadania, postanowiliśmy opracować dokładnie teoretyczną stronę zagadnienia. Praca Arrhenius'a dotyczyła roztworów elektrolitów (np. KCl) o względnie znacznem jeszcze stężeniu, bo $\frac{n}{4} - \frac{n}{40}$ normalnych; nas zaś interesowały minimalne stężenia, np $\frac{n}{10\,000}$! Również doświadczenia Lange'go dotyczyły produktów o zawartości popiołu powyżej 0,5%, nas zaś interesowały produkty o zawartości popiołu: 0,002 — 0,100%!

Odpowiednie badania naukowe wykonane były przez nas w Zakładzie Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej w 1928/29 r.[2]).

Metodyka mierzenia przewodnictwa elektrycznego roztworów. Przewodnictwo elektryczne λ wyraża się, jako odwrotność oporu R, określonego w omach (ω)

$$\lambda = \frac{1}{R}\left[\frac{1}{\omega}\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Zmierzenie przewodnictwa wymaga więc właściwie zmierzenia *oporu*, jaki stawia np. dany roztwór przy przechodzeniu prądu między elektrodami. Do zmierzenia oporu potrzebne są:

---

[1]) Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep., **51**, 1926/27 r., str. 205 i 603.

[2]) Treść tych badań podana została do wiadomości ogółu chemików w odczycie, wygłoszonym przez K. Smoleńskiego w Polskiem Towarzystwie Chemicznem w marcu 1930 r.

1) naczynie (komora) do mierzenia przewodnictwa jest to naczynie szklane, w rodzaju stojącej probówki, z dwiema blaszkami platynowemi (elektrodami), umieszczonemi w stałej od siebie odległości i połączonemi z przewodnikami prądu;

2) źródło prądu; prąd, trafiający do naczynia z roztworem nie może być prądem stałym, ażeby nie wywołać elektrolizy roztworu i powodowanych przez nią prądów wtórnych; używa się zwykle akumulatora, z którego prąd stały trafia do cewki Ruhmkorff'a, przetwarzającej go na prąd zmienny;

3) mostek Wheatstone'a, którego opis można znaleźć w każdym podręczniku fizyki;

4) opór porównawczy, w postaci opornicy, np. wtyczkowej;

5) wskaźnik zaniku prądu, którym zwykle jest telefon.

Po odpowiedniem połączeniu przyrządów przesuwa się tak długo ruchomy kontakt mostka, aż w odpowiedniem odgałęzieniu zaniknie prąd. Przewodnictwo oblicza się wtedy ze znanego wzoru:

$$\lambda = \frac{1}{R} \times \frac{a}{b} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (4),$$

w którym R oznacza porównawczy opór; a i b — odpowiednie ramiona mostka.

Znaleziona w ten sposób wielkość przewodnictwa λ zależy od powierzchni elektrod i odległości między niemi. Wielkością zaś, charakteryzującą sam badany roztwór, jest *przewodnictwo właściwe* λ_0, czyli przewodnictwo słupa roztworu o przekroju 1 cm^2 i długości 1 *cm*, przyczem:

$$\lambda_0 = C.\lambda \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (5),$$

Wielkość C nosi nazwę *pojemności naczynia*. Oznacza się ją dla danego naczynia zwykle w ten sposób, że mierzy się w niem przewodnictwo roztworów, dla których przewodnictwo właściwe dokładnie jest znane, np. roztworów KCl.

Przewodnictwo roztworu zależy od jego temperatury, która winna być ściśle mierzona (do 0,05°), przyczem

$$\lambda_t = \lambda_{t_0}\left[1 + c\,(t - t_0)\right] \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (6),$$

gdzie c jest spółczynnikiem przyrostu przewodnictwa danego roztworu przy wzroście temperatury o 1°.

Spółczynniki c wynoszą np. dla roztworów KCl różnej mocy, z któremi w pracy naszej wykonane były liczne pomiary, przy $t = 20°$:

Stężenie roztworu: $\frac{n}{1}$ — $\frac{n}{10}$ — $\frac{n}{50}$ — $\frac{n}{200}$ — $\frac{n}{1000}$

Spółczynnik $c \cdot 10^4$: 228 — 230 — 231 — 232 — 233.

Dla wody — spółczynnik c wynosi $254 \cdot 10^{-4}$.

Dla roztworów cukrów surowych (5 *gr*/100 cm^3) spółczynnik c, według badań Lange'go, wynosi: $219 \cdot 10^{-4}$.

Czynnikiem dużej wagi, od którego w znacznej mierze zależy dokładność pomiaru, szczególnie dla roztworów bardzo rozcieńczonych (wysokie opory — niskie przewodnictwa) jest jakość wody, użytej do przygotowania roztworu. Wodą tą powinna być woda destylowana o bardzo wysokiej czystości, której odpowiada bardzo niskie przewod-

nictwo właściwe. Dla najczystszej wody, jaką udało się otrzymać Kohlrausch'owi wynosiło

$$\lambda_0 = 0{,}04 \cdot 10^{-6} \left[\frac{1}{\omega}\right].$$

Jeżeli przewodnictwo roztworu, przygotowanego na wodzie o przewodnictwie λ_w, wynosi λ_e, to rzeczywiste przewodnictwo roztworu λ obliczamy, jako:

$$\lambda = \lambda_e - \lambda_w \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7).$$

W pomiarach, stosowaliśmy:

a) jako naczynie do mierzenia przewodnictwa, — naczynie, zapożyczone od przyrządu Tödt'a, z elektrodami w postaci prostokątnych platynowych „czernionych" (pokrytych czernią platynową) blaszek o wymiarach $1{,}0 \times 1{,}5$ *cm*; naczynie zaopatrzone było w termometr z podziałką co $0{,}1^{0}$; ażeby zmniejszyć poprawkę na temperaturę, staraliśmy się o utrzymywanie temperatury roztworu blisko 20^{0}.

b) z posiadanych przez nas kilku mostków Wheatstone'a najodpowiedniejszym do naszych celów (mierzenia b. małych przewodnictw) okazał się mostek z drutem platynowym o oporze 20 omów; jako opornice, nadające się do naszych celów, mieliśmy opornice wtyczkowe o łącznym oporze 11 100 omów, był to (niestety!) opór zbyt mały dla mierzonych przez nas bardzo wysokich oporów, przewyższających 100 000 omów. Mostek i opornice były przez nas dokładnie wycechowane.

Jako wskaźnik zaniku prądu, stosowaliśmy słuchawki telefoniczne o oporze 150 omów. Zespół przyrządów uzupełniał akumulator i cewka Ruhmkorff'a.

Większość pomiarów była wykonana równolegle przyrządem Tödt'a z wykorzystaniem jego skali omowej.

Sprawą wielkiej wagi, szczególniej dla pomiarów przewodnictwa roztworów wysoce rozcieńczonych, o bardzo niskiem przewodnictwie, było używanie bardzo czystej wody destylowanej o bardzo niskiem przewodnictwie. Zwykła dobra woda destylowana, używana przez nas, miała $\lambda_0 =$ ok. $5 \cdot 10^{-6}$ [woda Wiślana: $400 \cdot 10^{-6}$!]. Po wielu różnych próbach otrzymywania z naszej wody destylowanej wody o znacznie wyższym stopniu czystości, zatrzymaliśmy się na wygotowywaniu wody destylowanej przez 20 — 30-minutowe wrzenie, w celu wypędzenia CO_2, i na szybkiem ostudzeniu po zabezpieczeniu wody—od CO_2 atmosfery — korkiem z rurką z wapnem sodowanem.

Otrzymana w ten sposób woda miała

$$\lambda_0 = \text{ok. } 1{,}0 - 1{,}5 \cdot 10^{-6}.$$

Do każdej serji roztworów przygotowywano świeżą porcję wody, przechowując ją tylko przez czas krótki, nie dłużej niż 1 dzień, w naczyniach ze szkła Jenajskiego, uprzednio dokładnie wyługowanych ciepłą wodą i przeparowanych. Wszelkie naczynia szklane, używane do przygotowywania, przechowywania i odmierzania roztworów, również były z dobrego szkła i uprzednio ługowane wodą i parą.

Sprawą również dużej wagi było posiadanie przez nas chemicznie czystej sacharozy o jak najniższej zawartości popiołu.

Przygotowaliśmy ją sami według sposobu C. L. C.[1]).

[1]) Gaz. Cukr., **62**, 1928 r., str. 529.

Przez dwukrotną krystalizację otrzymaliśmy sacharozę o przewodnictwie właściwem roztworu 10 *gr*/100 cm^3:

$$\lambda_0 = 0,5 - 0,8 \,.\, 10^{-6}\,,$$

któremu (według znalezionej przez nas później zależności) odpowiada zawartość popiołu

$$0,0005 - 0,001\%.$$

Całości wykonania pomiarów towarzyszyła jak największa czystość roboty, staranność i dokładność, zdobyte stopniowo po wykonaniu wielu setek pomiarów.

Doświadczalna część pracy objęła:

I. Oznaczenie „pojemności" *C* stosowanego naczynia elektrodowego.

II. Oznaczenie spadku przewodnictwa, wywołanego przez obecność sacharozy, dla b. rozcieńczonych roztworów *KCl*, głównie w granicach: $\frac{n}{1000} - \frac{n}{20\,000}$; doświadczenia Arrhenius'a ograniczyły się do roztworów względnie stężonych $\frac{n}{4} - \frac{n}{40}$.

III. Oznaczenie spadku przewodnictwa, wywołanego przez obecność sacharozy, dla b. rozcieńczonych roztworów melasu o ściśle oznaczonej zawartości popiołu rozpuszczalnego.

Na zasadzie tych danych opracowana została tablica i wykres *przewodnictwo właściwe ←—→ zawartość popiołu.*

Wartość tablicy sprawdzona została dla kilku cukrów białych, poczem oznaczono zawartość popiołu rozpuszczalnego dla kilkudziesięciu polskich cukrów białych, dla których równolegle oznaczono popiół t. zw. węglanowy metodą spopielania.

I. *Pojemność elektryczna stosowanego naczynia* oznaczona została w zwykły sposób przez zmierzenie przewodnictwa roztworów chemicznie czystego *KCl* o różnem stężeniu i przez obliczenie ze wzoru:

$$C = \frac{\lambda_0}{\lambda} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8).$$

Przewodnictwo właściwe λ_0 roztworów *KCl* o różnem stężeniu jest znane i według pomiarów K o h l r a u s c h'a i M a l t b y, uzupełnionych i przerachowanych przez nas na temperaturę 20°, wynosi:

Stężenie roztworu *KCl:*

$$\frac{n}{1} - \frac{n}{10} - \frac{n}{50} - \frac{n}{100} - \frac{n}{200} - \frac{n}{500} - \frac{n}{1000} - \frac{n}{2000} - \frac{n}{5000} - \frac{n}{10000} - \frac{n}{20000}$$

$\lambda_0 \times 10^5$:

1028,8—1171,5—251,1—128,1—65,07—26,43—13,323—6,698—2,6903—1,3516—0,676.

Ze względu na cel naszej pracy pomiary były rozszerzone na bardzo niskie stężenia, aż do $\frac{n}{20\,000}$.

Wyniki pomiarów, których serje były wielokrotnie powtórzone, doprowadziły do wniosku, że przy naszych przyrządach i metodach pomiarów pojemność naczynia, która teoretycznie winna być stała, zmie-

niała się wyraźnie ze zmianą stężenia, spadając wraz z jego zmniejszeniem. Tablica I przedstawia przeciętne wyniki pomiarów:

TABLICA I.

Stężenie roztworu KCl	$\frac{n}{10}$	$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{200}$	$\frac{n}{500}$	$\frac{n}{1000}$	$\frac{n}{2000}$	$\frac{n}{5000}$	$\frac{n}{10000}$	$\frac{n}{20000}$
Pojemność naczynia $C \cdot 10^3$	296,0	288,1	284,5	281,7	279,5	277,3	273,8	270,3	267	262

Nie wchodząc głębiej w wyjaśnienie pochodzenia tej zmienności pojemności C, ułożyliśmy wykres zależności: $C \longleftrightarrow$ stężenie albo: $C \longleftrightarrow$ przewodnictwo roztworu, który pozwalał nam odnaleźć C, odpowiadające danemu znalezionemu przewodnictwu, następnie zaś ułożyć tablicę i wykres dla znalezienia przewodnictwa właściwego λ_0 według przewodnictwa λ przy użyciu danego naczynia. Zresztą główne wnioski, poczynione z badań naszych, wykonanych przy użyciu stale tego samego naczynia, oparte być mogą na bezpośrednio oznaczonych przewodnictwach bez potrzeby przeliczania ich na przewodnictwa właściwe.

II. *Wpływ sacharozy na przewodnictwo b. rozcieńczonych roztworów KCl.*

Przewodnictwa roztworów KCl o stężeniach: $\frac{n}{1000}$ — $\frac{n}{20000}$ oznaczone były, z jednej strony w czysto wodnych roztworach, z drugiej strony — z dodaniem chemicznie czystej sacharozy w ilości: $p = 10$ *gr* respect. 5 *gr*/100 cm^3. Wykonane było kilka seryj pomiarów. Dla roztworów z sacharozą, oprócz zwykłej poprawki na przewodnictwo wody, wprowadzono jeszcze poprawkę na przewodnictwo roztworu użytej sacharozy. Nie przeliczając znalezionych przewodnictw na przewodnictwa właściwe, obliczono wielkość spółczynnika α ze wzoru Arrhenius'a:

$$\lambda_s = \lambda \left(1 - \frac{\alpha}{2} \cdot x\right)^2,$$

skąd

$$\alpha = \frac{2}{x}\left(1 - \sqrt{\frac{\lambda_s}{\lambda}}\right). \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9).$$

We wzorze tym $x = \frac{p}{d}$; $d = 1{,}59$;

p — stężenie sacharozy w *gr*/100 cm^3.

Oprócz wzoru Arrhenius'a, zastosowaliśmy prostszy wzór linijny, oparty na przypuszczeniu, że obniżenie przewodnictwa jest proporcjonalne do stężenia sacharozy:

$$\lambda_s = \lambda\ (1 - \beta \cdot p) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (10).$$

skąd

$$\beta = \frac{\lambda - \lambda_s}{p \cdot \lambda} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (11).$$

W tablicy II podane są wyniki tych pomiarów i obliczeń.

Jak widzimy z danych tej tablicy, bardzo rozcieńczone roztwory KCl ulegają pod wpływem sacharozy takiemu samemu obniżeniu przewodnictwa, jak i roztwory względnie stężone.

TABLICA II.

Wpływ sacharozy na przewodnictwo roztworów KCl.

	$p = 10\ gr/100\ cm^3$		$p = 5\ gr/100\ cm^3$	
Stężenie *KCl*	$\alpha . 10^4$	$\beta . 10^4$	$\alpha . 10^4$	$\beta . 10^4$
$\frac{n}{1000}$	293	176	330	202
$\frac{n}{2000}$	313	187	386	236
$\frac{n}{5000}$	296	177	265	164
$\frac{n}{10000}$	379	224	301	184
$\frac{n}{20000}$	331	198	260	160
Przeciętnie	**322**	**192**	**308**	**190**

Spółczynnik α wzoru Arrhenius'a, który dla roztworu $\frac{n}{40}$ *KCl* wynosił $299 . 10^{-4}$, dla roztworów $\frac{n}{1000} - \frac{n}{20\,000}$ wynosi 322 względnie $308 . 10^{-4}$. Zamiast wzoru Arrhenius'a wpływ sacharozy może być też wyrażony wzorem prostolinijnym, przyczem spółczynnik β wynosi 192, względnie $190 . 10^{-4}$.

III. *Wpływ sacharozy na przewodnictwo bardzo rozcieńczonych roztworów melasu.*

W melasie, użytym do doświadczeń, oznaczony został bardzo dokładnie popiół rozpuszczalny (metodą spopielania), którego ilość wyniosła 8,825%, jako t. zw. popiołu węglanowego. Następnie oznaczono przewodnictwo λ roztworów tego melasu o stężeniach od 0,2 $gr/100\ cm^3$ do 0,005 $gr/100\ cm^3$, a więc o stężeniach popiołu rozpuszczalnego od 0,01765 do 0,00044 $gr/100\ cm^3$. Dla tych samych stężeń melasu oznaczono przewodnictwa wobec sacharozy, dodanej w stężeniach 10 gr respect. 20 $gr/100\ cm^3$. Z otrzymanych wyników obliczono spółczynniki α ze wzoru Arrhenius'a oraz spółczynniki β dla wyżej podanego wzoru (10). Uzyskane dane przytoczone są w tablicy III.

Z danych tablicy III widzimy, że obniżenie przewodnictwa bardzo rozcieńczonych roztworów melasu (czyli soli zawartych w melasie) pod wpływem sacharozy jest takie samo, jak b. rozcieńczonych roztworów *KCl*, i spółczynniki α i β są prawie identyczne.

TABLICA III.

Wpływ sacharozy na przewodnictwo b. rozcieńczonych roztworów melasu.
($p = 10$ *gr*/100 *cm*³).

Stężenie melasu *gr*/100 *cm*³	Stężenie popiołu *gr*/100 *cm*³	Przewodnictwo melasu bez sacharozy $\lambda \cdot 10^5$	Przewodnictwo melasu z sacharozą $\lambda \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^4$
0,2	0,01765	80,009	64,811	318	190
0,1	0,00882	40,506	33,313	296	178
0,05	0,00441	20,519	16,605	319	191
0,02	0,00176	8,222	6,762	296	178
0,01	0,00088	4,281	3,507	302	181
0,005	0,00044	2,095	1,678	334	199
			Przeciętnie	**311**	**186**

W tablicy powyższej podane zostały przewodnictwa bezpośrednio oznaczone. Według przewodnictw tych i pojemności naczynia (patrz tablica I) obliczone zostały przewodnictwa właściwe. Znalezione zależności: przewodnictwo właściwe ⟷ stężenie popiołu rozpuszczalnego wobec 10 *gr*/100 *cm*³ sacharozy ujęte zostały w wykres, który w granicach stężeń popiołu: 18 *mg* do 0,44 *mg*/100 *cm*³ dał linię prawie dokładnie prostą (Rys. 101).

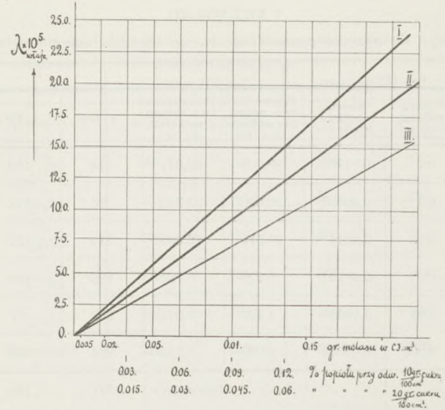
W przypuszczeniu, że sole rozpuszczalne, zawarte w cukrach białych, posiadają w bardzo znacznych rozcieńczeniach takie samo przewodnictwo, jak sole melasu, zdecydowaliśmy, że mamy prawo posiłkować się wskazanym wykresem do oznaczeń $\%\ P_p$—popiołu rozpuszczalnego w cukrach białych według znalezionego przewodnictwa właściwego λ_0 roztworu cukru o stężeniu $p = 10$ *gr*/100 *cm*³.

Zależność między %-ową zawartością popiołu rozpuszczalnego w cukrze białym i przewodnictwem właściwem λ_0 w 20° C roztworu cukru o $c = 10$ *gr*/100 *cm*³ da się, według wyników naszych badań, dokładnie wyrazić wzorem:

$$P_p = \frac{1}{\gamma} \times \lambda_0 \times 10^5,$$

w którym $\gamma =$ ok. 103.

Według wzoru tego ułożono tablicę IV.



Rys. 101. Wpływ sacharozy na przewodnictwo roztworów soli zawartych w melasie. Linja I-I — Przewodnictwo właściwe bardzo rozcieńczonych roztworów melasu. Linja II-II — Przewodnictwo właściwe bardzo rozcieńczonych roztworów melasu z dodatkiem 10 *gr.* sacharozy/100 *cm*³. Linja III-III — Przewodnictwo właściwe bardzo rozcieńczonych roztworów melasu z dodatkiem 20 *gr.* sacharozy 100/*cm*³.

TABLICA IV.

do oznaczenia %-wej zawartości popiołu rozpuszczalnego P_p w cukrach białych ze znalezionego przewodnictwa właściwego λ_0 roztwor up = 10 gr/100 cm³.

Przewodnictwo właściwe $\lambda_0 \times 10^5$	%-wa zawartość popiołu rozpuszczaln. w cukrze P_p	Spółczynnik γ	Przewodnictwo właściwe $\lambda_0 \times 10^5$	%-wa zawartość popiołu rozpuszczaln. w cukrze P_p	Spółczynnik γ
0,051	0,0005	102	4,120	0,040	103
0,102	0,001		4,635	0,045	
0,204	0,002		5,150	0,050	
0,510	0,005		6,240	0,060	104
1,020	0,010		7,280	0,070	
1,224	0,012		8,320	0,080	
1,530	0,015		9,360	0,090	
1,734	0,017		10,400	0,100	
2,040	0,020		11,440	0,110	
2,550	0,025		12,480	0,120	
3,090	0,030	103	15,600	0,150	
3,605	0,035		18,720	0,180	

Dla kilku cukrów z posiadanej przez C. L. C. kolekcji polskich cukrów białych oznaczyliśmy popiół rozpuszczalny równolegle: z przewodnictwa właściwego (Tablica IV) i z bezpośredniego spopielenia odcedzonego roztworu 10 *gr* cukru. Otrzymaliśmy zupełnie dobrą zgodność tych oznaczeń:

Rodzaj cukru	% popiołu rozpuszcz. z przewodnictwa	% popiołu rozpuszcz. ze spopielania
Wzorzec minimalny	0,0200	0,0198
Cukier Cz.	0,0147	0,0144

Dla uniknięcia nieporozumień powtarzamy, że „popiół", o którym tu ciągle mówimy, jest to tak zwany „popiół węglanowy" czyli „popiół siarczanowy" pomnożony przez 0,9.

Posiadając opracowaną w ten sposób *metodę oznaczania zawartości popiołu rozpuszczalnego w cukrach białych*, wykonaliśmy oznaczenia te dla kilkudziesięciu polskich cukrów białych, dla których równolegle wykonano oznaczenia popiołu całkowitego zwykłą metodą spopielania z H_2SO_4. Dla tych samych roztworów cukrów, dla których oznaczyliśmy przewodnictwo właściwe mostkiem Wheatstone'a, oznaczyliśmy też zawartość popiołu rozpuszczalnego przyrządem Tödt'a, korzystając ze skali przeznaczonej dla „wody", t. j. postępując tak, jak przy oznaczaniu wspólnie z p. M. Werkenthin zawartości popiołu w produktach rafinerskich. Wobec tego że przyrząd Tödt'a skalowany jest na stężenie badanego produktu 5 $gr/100\ cm^3$, my zaś stosowaliśmy stężenie 10 $gr/100\ cm^3$, dzieliliśmy wskazania przyrządu przez dwa. Równoległe oznaczenia przyrządem Tödt'a i mostkiem z zastosowaniem naszej tablicy — dały wyniki prawie identyczne, różniące się najczęściej o 1—2 w czwartym znaku. Tablica V podaje wyniki niektórych oznaczeń popiołu w cukrach białych.

Z danych tablicy wyciągnąć się daje (między innemi) ten ważny wniosek, że w zwykłych naszych cukrach białych zawarta jest zawsze względnie znaczna ilość popiołu nierozpuszczalnego, wynosząca najczęściej ok. 20—30% ogólnej ilości popiołu.

Dla najwyższych gatunków cukrów białych czyli dla cukrów rafinowanych, o zawartości popiołu poniżej 0,01%, lepiej jest do oznaczenia przewodnictwa stosować roztwór o stężeniu większem, np. $c = 20\ gr/100\ cm^3$. Ponieważ wzór Arrhenius'a jako też nasz prostszy wzór prostolinijny dają dobre wyniki także dla roztworu o zawartości sacharozy 20 $gr/100\ cm^3$, więc przez odpowiednie obliczenia znaleźliśmy dla wzoru (12) wielkość spółczynnika γ dla $c = 20\ gr/100\ cm^3$:

$$\gamma = 160.$$

O pożytku z oznaczania popiołu w cukrach białych i produktach rafinerskich mówiliśmy w pracy naszej p. t: „Charakterystyka i ocena polskich cukrów białych". [1])

Metoda i tablice, opracowane przez nas, nadają się do konduktometrycznego oznaczania popiołu nietylko w cukrach białych różnych

[1]) Gaz. Cukr., 68, 1931 r., str. 15 i dal. oraz Prace niniejsze XXIII.

TABLICA V.

Zawartość popiołu rozpuszczalnego i całkowitego w polskich cukrach białych.

Nr.	Rodzaj cukru białego	% popiołu rozpuszcz. Mostek Wheatstone'a	% popiołu rozpuszcz. Przyrząd Tödt'a	% popiołu całkowit.	Zawartość popiołu nierozpuszcz.
1	Polskie typy 1928/29 r.				
	wzorcowy drobny	0,0084	0,0088	0,0144	42%
	„ średni	0,0087	0,0088	0,0144	40
	„ gruby	0,0102	0,0105	0,0135	24
	minimalny drobny	0,0160	0,0154	0,0288	44
	„ średni	0,0189	0,0190	0,0324	42
	„ gruby	0,0200	0,0197	0,0297	33
2	Angielski typ A	0,1045	0,1030	0,1044	0
	„ B	0,0067	0,0070	0,0072	0
3	Cukrownia W.	0,0107	0,0108	0,0153	30
4	„ R.	0,0139	0,0139	0,0158	12
5	„ Ż.	0,0147	0,0145	0,0225	35
6	Nr. 49	0,0149	0,0147	0,0216	31
7	Cukrownia W.	0,0154	0,0152	0,0216	29
8	Nr. 135	0,0158	0,0156	0,0252	37
9	Nr. 24	0,0163	0,0161	0,0270	40
10	Cukrownia K.	0,0178	0,0177	0,0207	14
11	„ T.	0,0183	0,0183	0,0270	32
12	„ Ż.	0,0186	0,0182	0,0240	23
13	Nr. 117	0,0215	0,0209	0,0252	15
14	Nr. 137	0,0222	0,0218	0,0270	18
15	Cukrownia W.	0,0230	0,0227	0,0350	34
16	„ C.	0,0234	0,0229	0,0342	32
17	Nr. 41	0,0238	0,0230	0,0375	37
18	Nr. 98	0,0263	0,0262	0,0306	14
19	Nr. 82	0,0273	0,0270	0,0369	26

gatunków, (kryształy białe zwykłe i rafinowane, afinowane cukry surowe, rafinady różnych gatunków), lecz także wogóle do oznaczania rozpuszczalnego popiołu w różnych produktach cukrowniczych o bardzo wysokiej czystości, przekraczającej $Q = 98,5 - 99,0$, w których zawartość popiołu wynosi mniej niż 0,15 — 0,20% (na substancję suchą).

Metoda ta może więc przedewszystkiem być bardzo pożyteczna w *rafinerjach* przy oznaczaniu rzeczywistej wartości wyższych ulepów (zabiałowego, rafinadowego, kostkowego) i wyższych mączek. Po oznaczeniu *Bx* danego produktu należy odważyć ilość produktu, zawierającą 10 *gr* (ewentualnie 20 *gr*) substancji suchej i rozpuścić ją do 100 cm^3, poczem oznaczyć przewodnictwo właściwe λ_0 danego roztworu. Z odpowiednich wzorów lub tablic znaleźć można zawartość popiołu rozpuszczalnego substancji suchej danego produktu.

W ostatnim czasie wykonaliśmy szereg dalszych oznaczeń porównawczych popiołu rozpuszczalnego i całkowitego w kilkunastu cukrach białych, używając do oznaczeń przewodnictwa, oprócz dawnego naszego mostka i przyrządu Tödt'a, — nowo nabytego przez nas od amerykańskiej firmy Leeds & Northrup (Philadelphia) urządzenia do precyzyjnego oznaczania przewodnictwa; wagowe oznaczenia popiołu całkowitego i rozpuszczalnego zrobione zostały przy pomocy mikrowagi, posiadanej przez Zakład Technologji Węglowodanów. Wyniki tych uzupełniających badań będą w niedalekiej przyszłości ogłoszone drukiem w Gazecie Cukrowniczej.

STRESZCZENIE.

Podany jest we wstępie zarys rozwoju konduktometrycznej metody oznaczania popiołu (rozpuszczalnego) w produktach cukrowniczych aż do ukazania się przyrządów Tödt'a i Sandery włącznie. W 1926/27 r. jeden z autorów wspólnie z p. M. Werkenthin wykonał przyrządem Tödt'a oznaczenia popiołu w wyższych produktach rafinerskich; wykorzystano przytem skalę, przeznaczoną do oznaczania „popiołu" w wodzie; rozpuszczano 10 *gr* substancji suchej produktu do 100 cm^3 i wskazania skali dzielono przez 2; znaleziono dostateczną zgodność ze zwykłą metodą spopielania.

W 1928/29 r. autorzy wykonali badania w celu przekonania się, czy wzór Arrhenius'a znajduje zastosowanie dla bardzo rozcieńczonych roztworów soli. Tablica II podaje wartości spółczynników α we wzorze Arrhenius'a:

$$\lambda_s = \lambda\left(1 - \frac{\alpha}{2}x\right)^2$$

skąd

$$\alpha = \frac{2}{x}\left(1 - \sqrt{\frac{\lambda_s}{\lambda}}\right),$$

w którym: λ_s — oznacza przewodnictwo soli w roztworze, zawierającym nieelektrolit (sacharozę), λ — przewodnictwo czysto wodnego roztworu, x — stężenie nieelektrolitu (sacharozy), wyrażone w $cm^3/100\ cm^3$, tak iż $x = \frac{p}{d}$, gdzie p — stężenie nieelektrolitu w $gr/100\ cm^3$, a d — jego ciężar właściwy (dla sacharozy $d = 1{,}59$). Spółczynniki α oznaczono dla roztworów KCl o stężeniach $\frac{n}{1000}$ do $\frac{n}{20000}$ i dla stężeń p sacharozy $10\,gr/100\,cm^3$ i $5\ gr/100\ cm^3$. Otrzymano przeciętne $\alpha = 0{,}0322$ i $0{,}0308$, podczas kiedy Arrhenius dla $\frac{n}{40}$ KCl i $p = 5\ gr/100\ cm^3$ znalazł $\alpha = 0{,}0295$. Znalezione wyniki zgadzają się też dobrze z prostszym wzorem:

$$\lambda_s = \lambda(1 - \beta . p),$$

w którym β wynosi 0,0192 i 0,0190.

Dalej zbadano wpływ sacharozy ($p = 10$ *gr*/100 *cm*³) na przewodnictwo b. rozcieńczonych roztworów melasu (stężenia melasu od 0,2 *gr*/100*cm*³ do 0,005 *gr*/100 *cm*³) o znanej zawartości popiołu. Spółczynniki α i β, obliczone z wyników tych pomiarów (Tablica III), otrzymano takie same, jak dla b. rozcieńczonych roztworów *KCl*.

Przyjmując, że popiół (rozpuszczalny) cukrów białych daje takie same przewodnictwa, jak popiół melasu, ułożono, na zasadzie przytoczonych pomiarów, wykres Rys. 101 i Tablicę IV, które pozwalają na zasadzie znalezionego przewodnictwa właściwego roztworu (λ_0), oznaczyć zawartość popiołu P_p w cukrze, jeżeli stężenie cukru w roztworze $p = 10$ *gr*/100 *cm*³. Przy użyciu 20 *gr*/100 *cm*³ ilość popiołu można obliczyć ze wzoru:

$$P_p = \frac{1}{160} \cdot \lambda_0 \cdot 10^5.$$

Porównawcze oznaczenia popiołu rozpuszczalnego w cukrach białych przez spopielanie i metodą konduktometryczną dały identyczne wyniki.

Dla kilkudziesięciu polskich cukrów białych oznaczono zawartość popiołu ogólnego spopielaniem i popiołu rozpuszczalnego — konduktometrycznie (Tablica V). Z oznaczeń tych wynika, że polskie cukry białe (nierafinowane) zawierają z ogólnej ilości popiołu — około 20 — 30% popiołu nierozpuszczalnego.

Konduktometryczna metoda oznaczania popiołu dobrze nadaje się w rafinerjach do oznaczania rzeczywistej wartości wyższych produktów: kryształów białych zwykłych i rafinowanych, afinowanych cukrów surowych, rafinady różnych gatunków, ulepów — zabiałowego, rafinadowego, kostkowego etc.

Professeur K. SMOLEŃSKI et Ingénieur T. PIETRZYKOWSKI.

Le dosage conductométrique des cendres des sucres blancs.

Résumé.

L'introduction du présent article contient un aperçu du développement de la détermination conductométrique des cendres solubles des produits de sucrerie jusqu'au moment de l'apparition des appareils de Tödt et de Sandera inclusivement. L'un des auteurs exécuta en 1926/27 en collaboration avec M. Werkenthin le dosage des cendres pour les produits supérieurs de raffinerie, en employant l'appareil Tödt pour ces déterminations; on utilisa l'échelle destinée à la détermination des „cendres" de l'eau; on diluait 10 gr de matières sèches du produit dans 100 cm³ et on divisait l'indication de l'échelle par 2; on trouva que les résultats obtenus par ce procédé étaient suffisamment d'accord avec les résultats de la méthode habituelle d'incinération.

En 1928/29 les auteurs effectuèrent des recherches, qui devaient jeter de la lumière sur la possibilité d'appliquer la formule d'Arrhenius à des solutions salines très étendues. La Table II donne les valeurs des coefficients α pour la formule d'Arrhenius:

$$\lambda_s = \lambda\left(1 - \frac{\alpha}{2}x\right)^2$$

à partir de cette formule:

$$\alpha = \frac{2}{x}\left(1 - \frac{\sqrt{\lambda_s}}{\lambda}\right),$$

dans laquelle λ_s — désigne la conductance du sel dans une solution contenant un non-électrolyte (le saccharose), λ — la conductance d'une solution aqueuse du sel pur, x — la concentration du non-électrolyte (du saccharose) exprimée en $cm^3/100\ cm^3$, c'est à dire $x = \frac{p}{d}$, où p — est la concentration du non-électrolyte en $gr/100\ cm^3$ et d — son poids spécifique (pour le saccharose $d = 1{,}59$). On détermina les coefficients α pour des solutions de KCl ayant des concentrations de $\frac{n}{1000}$ à $\frac{n}{20000}$ et pour des concentrations p du saccharose 10 $gr/100\ cm^3$ et 5 $gr/100\ cm^3$. On trouva en moyenne $\alpha = 0{,}0322$ et 0,0308, pendant qu'Arrhenius obtint $\alpha = 0{,}0295$ pour des solutions $\frac{n}{40}$ de KCl et pour $p = 5\ gr/100\ cm^3$. Les résultats sont aussi en bon accord avec la formule plus simple:

$$\lambda_s = \lambda(1 - \beta \cdot p)$$

dans laquelle β est égal à 0,0192 et 0,0190.

On étudia ensuite l'influence du saccharose ($p = 10\ gr/100\ cm^3$) sur la conductance des solutions très étendues d'une mélasse (concentrations de la mélasse de 0,2 $gr/100\ cm^3$ à 0,005 $gr/100\ cm^3$), dont la teneur en cendres était connue. En résultat de ces mesures et des calculs correspondants (Table III) on trouva pour les coefficients α et β les mêmes valeurs que pour les solutions très étendues de KCl.

En admettant que les cendres solubles des sucres blancs donnent les mêmes conductances que les cendres de la mélasse et en se basant sur les résultats des mesures effectuées, on dressa le diagramme 101 et la Table IV qui peuvent servir à la détermination de la teneur des sucres en cendres à partir de la conductance spécifique (λ_0), trouvée pour une solution du sucre, contenant 10 gr de sucre dans 100 cm^3. Si on opère sur des solutions 20 $gr/100\ cm^3$, les cendres peuvent être calculées à l'aide de la formule:

$$P_p = \frac{1}{160} \cdot \lambda_0 \cdot 10^5.$$

Des déterminations comparatives des cendres solubles pour nombre de sucres blancs par la méthode d'incinération et par la méthode conductométrique donnèrent des résultats identiques.

On détermina les cendres totales par incinération et les cendres solubles par la méthode conductométrique pour plusieurs dizaines de sucres blancs polonais. On trouva que les cendres totales des sucres blancs polonais contiennent 20% — 30% de cendres insolubles.

La méthode conductométrique de la détermination des cendres se prête bien à l'usage des laboratoires de raffinerie pour déterminer la valeur réelle des produits supérieurs: du sucre cristallin ordinaire et raffiné, des sucres bruts affinés, des sucres raffinés (pains de sucre) de différentes qualités, des sirops raffinés, des clairces etc.

XLIX

Inż. W. REICHER.

O inwertowanych syropach cukrowych.*)

I.

Inwertowane syropy cukrowe znajdują się w handlu, przeważnie zagranicznym, pod różnemi nazwami, jak np.: płynna rafinada, syrop konsumcyjny, syrop inwertowany, nulomoline i t. p. Posiadają one gęstość w granicach 75°—80° Bx'a i składają się zasadniczo z sacharozy oraz cukru przemienionego, a czasami zawierają domieszkę syropu ziemniaczanego (10—20%), który dodawany jest celem zabezpieczenia syropu przed krystalizacją.

Syropy tego rodzaju mogą być stosowane w przemyśle cukierniczym—do wyrobu cukierków, miodu sztucznego, pierników, biszkoptów, soków, konfitur, marmelad, lemoniad, likierów i t. p. Gorsze gatunki tego rodzaju syropów, otrzymywane z produktów cukrowniczych niższej wartości, mogłyby znaleźć zastosowanie, prawdopodobnie, wszędzie tam, gdzie stosuje się glukozę techniczną, a więc np. w drukarstwie farbiarskiem, w garbarstwie i t. p.

Jeden z tego rodzaju syropów konsumcyjnych został nadesłany do Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego przez Izbę Handlowo-Przemysłową w Warszawie celem zbadania i orzeczenia, czy mógłby być wyrabiany przez cukrownie polskie; o syrop taki zapytywały kilkakrotnie firmy skandynawskie. Produkt ten o nazwie „Golden Syrup", wyrabiany przez Westburn Sugar Rafineries w Greenock (Anglja) jest gęstym, klarownym syropem barwy żółto-złocistej o smaku słodkim z domieszką smaku karmelu i słoności. Po upływie 2 tygodni od dnia nadesłania syrop zaczął krystalizować.

*) Gaz. Cukr., **69**, 1931 r., str. 49.

Syrop ten poddano analizie, wyniki której umieszczone są w tablicy I.

TABLICA I.

Sacharozy z polaryzacji bezpośredniej i inwersyjnej	33,22%
Sacharozy z tlenku miedzi	33,42%
Substancyj redukujących (jako cukier przemieniony)	45,00%
Suchej substancji przez suszenie	82,20%
Suchej substancji z refraktometru	82,3 %
Popiołu siarczanowego	1,33%
Popiołu węglanowego (pop. siarczanowy—10%)	1,20%
Zabarwienie na 100 cz. suchej substancji w 100 cm^3	10,8° St.
pH	5,5
Słodycz 100 cz. s. s. w stosunku do sacharozy	93 %
Jonów chloru (Cl')	0,42%
Polaryzacja	+ 21,2°

W wynikach analizy syropu znajdujemy 45,0% substancyj redukujących. Pierwszem przypuszczeniem co do charakteru tych substancyj było—że jest to cukier przemieniony. W celu przekonania się, czy rzeczywiście tak jest, wykonano sprawdzające obliczenie, któreby dało polaryzację omawianej substancji dla 26 *gr.* w 100 cm^3 i w rurce na 200 *mm.* Ułożono następujące równanie:

$$(A \times x) + (B \times 100) = (A \times B) \times p,$$

gdzie A jest zawartością substancyj redukujących w syropie, B — zawartością sacharozy, p — polaryzacją syropu i x — poszukiwaną polaryzacją substancyj redukujących. Podstawiając zamiast A, B i p znalezione wartości 45,0; 33,22 i 21,2 i rozwiązując równanie w stosunku do x, otrzymujemy nań wartość—36,9°. Wartość teoretyczna polaryzacji 26 *gr.* zinwertowanej sacharozy w 100 cm^3 i rurce na 200 *mm* wynosi dla temperatury, w jakiej polaryzowano syrop—34,26°. Wielkości te można uznać za zgodne w granicach błędu.

Znaleziona zatem w syropie substancja redukująca jest cukrem przemienionym. Na podstawie przeto wyników badania możemy przypuszczać, iż syrop został otrzymany bądź przez częściowe zinwertowanie cukru, bądź też przez rozpuszczenie określonej ilości cukru w syropie całkowicie zinwertowanym. Znaczna zawartość jonów chloru w syropie zdaje się świadczyć o tem, że inwersję prowadzono zapomocą kwasu solnego, który następnie zobojętniono, prawdopodobnie, sodą.

Chodziłoby teraz o takie zestawienie wyników badania, któreby pozwoliło na określenie wyjściowego produktu cukrowniczego, użytego do wyrobu syropu. W celu określenia zawartości w nim popiołu należy wprowadzić poprawkę do wartości popiołu, znalezionego w syropie; część bowiem popiołu pochodzi z zewnątrz i powstała ona przez zobojętnienie kwasu np. sodą; 0,42% jonów chloru odpowiadałoby 0,85% siarczanu sodu. Odejmując wartość tę od 1,33% popiołu siarczanowego znalezionego w badanym syropie, otrzymamy dla popiołu siarczanowego wartość 0,48% (0,43% dla popiołu węglanowego) w wyjściowym syropie cukrowym, poddanym inwersji. W rzeczywistości, wyjściowy syrop cukrowy zawierał zapewne nieco więcej popiołu; przytoczone obliczenie bowiem opiera się na założeniu, że jony sodu pochodzą całkowicie z zewnątrz,

gdy tymczasem część kwasu solnego użytego do inwersji ulega podwójnej wymianie z solami silnych zasad i słabych kwasów organicznych, zawartemi w samym produkcie cukrowniczym.

Zawartość niecukrów organicznych w syropie obliczamy z otrzymanej wartości popiołu węglanowego, przyjmując normalną wartość spółczynnika organicznego — 2.

Tablica II daje nam zestawienie zasadniczych danych dla syropu przed inwersją:

TABLICA II.

Sacharozy [(45,0×0,95)+33,42]	76,17%
Popiołu węglanowego	0,43%
Niecukrów organicznych	0,86%
Razem suchej substancji . .	77,46%.

Tablica III daje nam wyniki przeliczone na wyjściowy produkt cukrowniczy (przypuszczalnie mączka), przyczem przyjmujemy, że zawierał on 1% wilgoci.

TABLICA III.

Sacharozy	97,35%
Popiołu węglanowego	0,55%
Niecukrów organicznych	1,10%
Wilgoci	1,00%
Zabarwienie na 100 cz. s. s. w 100 *cm*³ .	11,5° St.
Czystość	98,3
Rendement	94,6

Na zasadzie zestawienia tego (Tablica III) możnaby sądzić, że wyjściowym produktem do wyrobu syropu był bądź dobrego gatunku cukier surowy, bądź zabielana mączka półproduktowa, bądź też jakaś gorsza mączka rafinerska.

II.

Przystępując do omawiania sprawy produkowania syropów inwertowanych należy rozpatrzeć po pierwsze warunki reakcji inwersji sacharozy. Jak dobrze wiadomo, inwersja sacharozy jest katalityczną reakcją hydrolityczną, przy której cząsteczka sacharozy, przyłączając cząsteczkę wody, daje cząsteczkę d—glukozy i cząsteczkę d—fruktozy. Rolę katalizatora odgrywają jony wodorowe albo enzymy. *Szybkość inwersji sacharozy proporcjonalna jest do stężenia sacharozy w roztworze i wzrasta wraz ze stężeniem jonów wodoru oraz z temperaturą, w której prowadzimy inwersję.* Stąd też wniosek, że im więcej sacharozy uległo zinwertowaniu, tem wolniej przebiegać będzie dalsza inwersja pozostałej w roztworze sacharozy przy niezmienionych pozostałych warunkach.

Prawa, rządzące szybkością inwersji sacharozy, zostały poznane dokładnie dla roztworów rozcieńczonych. Sprawa inwersji sacharozy w stężonych roztworach jest bardziej skomplikowana, zwłaszcza w temperaturach wyższych. W warunkach tych zachodzić może rozkład cukru przemienionego, zwłaszcza fruktozy—czemu towarzyszy powstawanie przykrego smaku oraz wzrost zabarwienia inwertowanego syropu. Poza

tem w wymienionych warunkach obok inwersji zachodzić może proces jakby odwrotny, zwany rewersją. Proces ten polega na tem, że cząsteczki fruktozy, jak również glukozy, choć w mniejszym stopniu, łączą się ze sobą, dając produkty kondensacji o charakterze dekstrynowym— zwane lewulozanami i glukozanami, które są optycznie czynne i redukują płyn Fehlinga. Charakterystyczną cechą procesu tego jest stopniowy zanik polaryzacji ujemnej roztworów cukru przemienionego i przejście wreszcie w polaryzację dodatnią. Ten proces rewersji jest mało poznany, a wiadomo tylko, że sprzyjają mu: znaczne stężenie roztworu, wysoka temperatura, znaczne stężenie jonów wodorowych i dłuższy czas ogrzewania.

Trzeba to mieć na względzie przy obieraniu warunków, w jakich prowadzić się będzie inwersję cukru.

III.

Z kolei omówić należy wybór surowca do produkcji syropu, warunki, jakim syrop taki ma odpowiadać,—rozpatrzeć zasadnicze czynniki, wpływające na proces fabrykacji, oraz ich wzajemne ustosunkowanie się.

Wybór surowca uzależniony, oczywiście, będzie od wymagań i przyzwyczajeń rynków zbytu. Prawdopodobnie, do wyrobu zwykłych syropów konsumcyjnych wystarczy dobry cukier surowy (blond) czy też afinowana mączka dalszego rzutu. Do wyrobu specjalnie dobrego gatunku syropu trzebaby używać cukru białego.

Mowa tu jest o produkcji syropów niekrystalizujących. Syropy inwertowane nie będą krystalizowały przy zawartości mniej więcej jednakowych ilości sacharozy i cukru przemienionego, o czem później jeszcze będzie mowa. Gęstość syropów takich wahać się winna w granicach od 75 do 80° Bx'a. Niższe gęstości może byłyby i pożądane ze względu na zmniejszenie zdolności syropu do krystalizacji, jednakże zachodzi tu obawa, że syrop taki przy dłuższem staniu mógłby ulec fermentacji. Przekraczanie natomiast 80° Bx'a sprzyjałoby zapewne krystalizacji syropu.

Do otrzymania syropu o określonej zawartości sacharozy i cukru przemienionego można dojść dwiema drogami, bądź przez częściowe zinwertowanie gęstego roztworu cukrowego, bądź też przez rozpuszczenie cukru w rzadszym lecz prawie całkowicie zinwertowanym syropie.

Nie poruszając sprawy inwertowania cukru zapomocą enzymów, rozpatrzeć trzeba wybór kwasu do inwersji. Polecane bywają z jednej strony kwasy organiczne, jak cytrynowy i winowy — z drugiej nieorganiczne, jak solny, siarkowy, fosforowy. Organiczne kwasy, jako naogół słabo zdysocjowane, trzebaby stosować w stosunkowo dużych ilościach, co podwyższałoby koszty produkcji. Poza tem nie wydaje się celowem wprowadzanie do syropu większych ilości soli, jakie muszą powstać przez zobojętnienie kwasu np. sodą po inwersji. Najodpowiedniejszym wydaje się kwas solny, który jako najsilniej zdysocjowany, można stosować w najmniejszych ilościach; po zobojętnieniu go sodą otrzymujemy nieznaczne ilości chlorku sodu, który nietylko że nie jest szkodliwy, lecz nawet pożądany. Wiadomo bowiem, że drobne ilości chlorku sodu czynią słodycz cukru w roztworze smaczniejszą.

Z kolei rozpatrzeć należy z punktu widzenia fabrycznego następujące czynniki: czas trwania inwersji, wielkość stężenia jonów wodoro-

wych oraz wysokość temperatury—te trzy czynniki, związane ze sobą i wpływające na inwersję.

Przeciąganie czasu trwania inwersji byłoby niecelowe zarówno ze względu na potrzebę posiadania większej instalacji fabrycznej, jak i ze względu na zwiększenie kosztów produkcji. Dobranie zaś takich warunków, przy których czas ten byłby zbyt krótki, łączy się z bardzo szybkim przebiegiem inwersji, nie pozwala na jej opanowanie, zwłaszcza o ileby chodziło o przerwanie jej w pewnym, zgóry wyznaczonym momencie.

Najodpowiedniejszym wydaje się okres czasu od 1 do 2 godzin. Mając obrany czas trwania inwersji, należy ustalić wielkość stężenia jonów wodorowych oraz wysokość temperatury. Możnaby inwersję prowadzić albo przy minimalnej kwasowości w wyższej temperaturze, albo też przy nieco większej kwasowości, lecz zato w niższej temperaturze. To ostatnie zestawienie warunków wydaje się odpowiedniejszem. Jak wykazują doświadczenia, których wyniki podamy dalej, warunki te byłyby w przybliżeniu następujące: temperatura inwersji 80°—85° C, *pH* — około 3,0, które powstaje z ilość *HCl* do 0,01% na wagę *cukru białego* w roztworze o gęstości około 75° Bx'a.

Należy tu podkreślić raz jeszcze, że na szybkość inwersji ma wpływ wielkość stężenia jonów wodorowych a nie bezwzględna ilość stosowanego kwasu. Dlatego też, by otrzymać jednakową wielkość *pH* w roztworach różnych produktów cukrowniczych, trzeba użyć różnych ilości kwasu. Im czystszy jest produkt cukrowniczy, im mniej zawiera t. zw. buforów, t. j. soli silnych zasad i słabych kwasów, tem mniejszą ilością kwasu osiągniemy żądaną wielkość *pH* przy jednakowem *pH* roztworów pierwotnych. Część bowiem kwasu, równoważna ilości buforów, ulega jakby zobojętnieniu, a dopiero pozostała część jego daje właściwe stężenie jonów wodorowych.

Po inwersji syrop zobojętniać możemy sodą. Gotowy syrop winien mieć *pH* od 5,5 do 6,0; ten minimalnie kwaśny odczyn syropu nie ma praktycznego znaczenia, o ile chodzi o możliwość dalszej inwersji — zabezpiecza go natomiast przed ciemnieniem, co mogłoby mieć miejsce przy odczynie obojętnym a zwłaszcza alkalicznym, na co specjalnie wrażliwa jest fruktoza, rozkładająca się łatwo w środowisku alkalicznem. Dlatego też zobojętnianie syropu w większych masach należałoby przeprowadzać w niższych nieco temperaturach (np. 40°—50°).

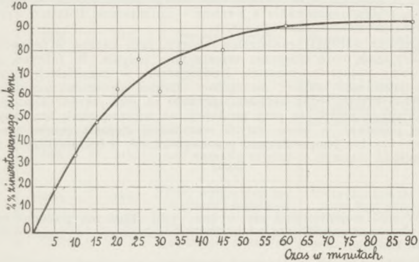
IV.

Doświadczenia nad szybkością inwersji, wykonane w Centralnem Laboratorjum Cukrowniczem, zapoznają nas bliżej z szybkością przebiegu inwersji w omawianych warunkach.

W pierwszej serji doświadczeń inwertowano syrop o gęstości 75° Bx'a z białego kryształu, w kilku równoległych próbach, przy użyciu 0,5% *HCl* na wagę cukru, w temperaturze 90° C. Postępy inwersji badano po upływie już 3 minut i dalej co minutę. Okazało się, że w warunkach tych, obok bardzo szybko biegnącej inwersji, zachodzi również rewersja i rozkład cukru przemienionego, o czem świadczył stopniowy zanik polaryzacji ujemnej, przykry smak, jakiego nabierał syrop, oraz znaczny wzrost jego zabarwienia.

W następnych przeto doświadczeniach obniżono ilość *HCl* do 0,05% i 0,03% na wagę cukru białego przy zachowaniu tej samej gęstości roz-

tworu oraz obniżono temperaturę do 85°C. Przy tych doświadczeniach nie stwierdzono powstawania produktów kondensacji cukru przemienionego, czy też jego rozkładu, jednakże w początkowym okresie inwersja przebiegała za szybko, by móc ją opanować, o ileby chodziło o przerwanie jej w pewnem określonem stadjum. Dlatego też przy następnych doświadczeniach obniżono dalej ilość *HCl* do 0,01% na wagę cukru białego, przy zachowaniu tych samych pozostałych warunków doświadczenia. Ta ilość *HCl* dała nam *pH* roztworu około 2,8. Wyniki tej serji doświadczeń ujęte są w wykres (Rys. 102).



Rys. 102. Wykres szybkości inwersji cukru białego w roztworze o gęstości 75° Bx'a, w temp. 85° C i *pH* = 2,8 (0,01% *HCl* na wagę cukru białego).

Jak wskazuje wykres, po upływie 15 minut trwania inwersji około 50% sacharozy uległo zinwertowaniu; po upływie 90 minut—około 93% sacharozy. Przy rozpatrywaniu wykresu można stwierdzić odchylenia poszczególnych wyników od krzywej. Przyczyny tych odchyleń doszukiwać się można w drobnych wahaniach temperatury w czasie inwersji, miejscowych przegrzaniach i zmiennem parowaniu wody przy poszczególnych doświadczeniach; czynniki te w dość znacznym stopniu wpływały na zmiany szybkości inwersji, pomimo iż starano się o możliwie jednakowe zachowanie wszystkich warunków doświadczeń.

Z tych względów omawiane ostatnio warunki inwersji należałoby uznać jeszcze za nieodpowiednie dla otrzymywania syropu częściowo zinwertowanego przez przerywanie inwersji w określonym momencie; dlatego też trzebaby pójść jeszcze dalej w kierunku obniżenia temperatury lub zmniejszenia stężenia jonów wodorowych. Warunki te byłyby natomiast odpowiednie dla otrzymania syropu prawie całkowicie zinwertowanego.

Jak już wspomniano, do otrzymania syropu, zawierającego sacha-

rozę i cukier przemieniony, można dojść dwiema drogami, a m.: albo przerywać inwersję gęstego syropu w odpowiednim momencie, albo też rozpuszczać cukier w rzadszym syropie, lecz prawie całkowicie zinwertowanym. Ten ostatni sposób wydaje się odpowiedniejszym dla fabryki i posiadałby zalety następujące:

1) praca w większem rozcieńczeniu zmniejsza obawy rewersji i dzięki lepszemu przenoszeniu ciepła zapewnia większą równomierność procesu;

2) unika się ewentualnego popsucia produktu przez możliwe przeoczenie momentu przerwania procesu;

3) w sposobie tym niecała ilość cukru, przeznaczona do wyrobu syropu, podlega ogrzewaniu z kwasem — co zapewne dodatnio wpłynąć może na jakość otrzymanego syropu.

Opisane warunki prowadzenia inwersji, jako badane w próbach laboratoryjnych, mają znaczenie orjentacyjne jedynie. W fabryce, gdzie operujemy większemi masami, trudniejszemi w manipulacji, procesy mogą przebiegać inaczej; szczególnie obawiać się można miejscowych przegrzań syropu, coby ujemnie wpływało na jego jakość. Dlatego też można przypuszczać, że przy produkcji na większą skalę trzebaby zapewne pracować w nieco innych warunkach stężenia jonów wodorowych — czy też temperatury i, prawdopodobnie, w temperaturach nieco niższych.

V.

W celu zorjentowania się w tem, jaki skład ma posiadać syrop, by wykazywał najmniejszą zdolność do krystalizacji, wykonano następujące badanie:

Opierając się na omówionych poprzednio warunkach inwersji, przygotowano z cukru białego większą ilość syropu, prawie całkowicie zinwertowanego. Otrzymany syrop, o gęstości około 78° Bx'a, mieszano w różnych stosunkach z syropem cukrowym niezinwertowanym o tej samej gęstości. W ten sposób otrzymano szereg prób syropów o różnej zawartości sacharozy i cukru przemienionego. Każdą z tych prób podzielono na dwie części; jedną z nich zarażono kryształkami glukozy, drugą—kryształkami sacharozy; codziennie mieszano je i obserwowano zmiany, jakim syropy ulegały. Doświadczenie to miało na celu zbadanie zdolności do krystalizacji poszczególnych prób syropów w stosunku do glukozy i sacharozy. Badanie syropów na krystalizację fruktozy pominięto, wiadomo bowiem, iż fruktoza krystalizuje o wiele trudniej, aniżeli glukoza i sacharoza, zwłaszcza z roztworów niezupełnie czystych.

Wyniki badania podane są w tablicy IV.

Dane tej tablicy wykazują, iż zdolność do krystalizacji glukozy wzrasta w syropach wraz ze wzrostem w nich zawartości cukru przemienionego, czego można się było zresztą spodziewać. Zdolność do krystalizacji sacharozy w syropach maleje wraz ze spadkiem w nich zawartości sacharozy, co również można było przewidzieć.

Zestawienie wyników, zamieszczonych w tablicy IV, prowadzi do wniosku, że z pośród 5 przygotowanych prób syropów, próba II, zawierająca 45% cukru przemienionego i 33% sacharozy, wykazała najmniejszą zdolność do krystalizacji.

TABLICA IV.

Gęstość syropów 78° Bx'a (22% H_2O). Czas obserwacji — w ciągu 3 miesięcy od dnia nastawienia prób.

Signum syropu	Skład		Obserwacje syropów zarażonych glukozą	Obserwacje syropów zarażonych sacharozą
	cukru przemienionego	sacharozy		
I	37%	41%	Pozostał klarowny	Dość szybko wykrystalizowała pewna ilość sacharozy i osiadła na dnie. Syrop pozostał płynny.
II	45%	33%	Pozostał klarowny	Po kilku dniach wystąpiło pewne nieduże zmętnienie, nie potęgujące się w dalszym ciągu.
III	54%	24%	Po pewnym czasie zaczął wyraźnie krystalizować	Pozostał klarowny.
IV	60%	18%	Dość szybko uległ krystalizacji i zestalił się	Wykrystalizowała nieduża ilość glukozy.
V	68%	10%	Najwcześniej uległ krystalizacji i zestalił się	Wykrystalizowała glukoza, syrop zestalił się.

Porównywanie wyników opisanych doświadczeń nasuwa myśl, że musi istnieć pewien optimalny stosunek cukru przemienionego do sacharozy, przy którym syrop posiadałby minimum zdolności do krystalizacji, przy pewnej, określonej zawartości wody. Zagadnienie to omawia praca Herzfeld'a i Möller'a p. t. „O syropach niekrystalizujących" [1]). Na podstawie badań nad rozpuszczalnością glukozy i fruktozy w stężonych roztworach sacharozy i—sacharozy w stężonych roztworach cukru przemienionego, autorowie dochodzą do wniosku, iż niekrystalizujący syrop winien posiadać równoważny stosunek sacharozy do cukru przemienionego, t. j. jak 100 do 105. Syrop taki nawet o gęstości 76° Bx'a przez bardzo długi czas nie ulega krystalizacji. Wnioski te potwierdzone zostały przez zbadanie składu syropów handlowych, które rzeczywiście nie krystalizowały. Przyczyny tego doszukują się autorowie w sferze zjawisk fizyko-chemicznych.

Korzystając z danych, zawartych we wspomnianej pracy, przygotowano pewną ilość takiego syropu, przez rozpuszczenie określonej ilości cukru białego w syropie prawie całkowicie zinwertowanym o gęstości około 60° Bx'a. Otrzymany syrop posiadał gęstość 76,4° Bx'a, zawierał 37,6% sacharozy i 38,8% cukru przemienionego, zabarwienie zaś—

[1]) Z. Ver. Deut. Zuckerind., **45**, 1895 r., str. 693.

poniżej 1° St. Jedną część syropu tego zarażono glukozą, drugą część zarażono sacharozą. Próbka zarażona glukozą przez 3 miesiące, w ciągu których prowadzono obserwacje, pozostała klarowną; próbka zarażona sacharozą po kilku dniach bardzo lekko zmętniała, lecz w ciągu dalszego czasu nie uległa żadnej zmianie. Sam syrop, niczem niezarażony, pozostał przez cały czas klarowny. Można więc sądzić, że przygotowany syrop jest rzeczywiście niekrystalizujący.

Podane warunki, jakim odpowiadać powinien syrop niekrystalizujący, dotyczyły syropu zrobionego z cukru białego. Przy użyciu innego surowca, gorszego, warunki te mogą być nieco inne. Pewne ilości soli, zawarte w gorszych produktach cukrowniczych, wywierać mogą wpływ na rozpuszczalność glukozy i sacharozy. Dlatego też dla każdego poszczególnego przypadku należałoby, drogą doświadczenia, ustalić najodpowiedniejszy stosunek zawartości sacharozy i cukru przemienionego w syropie.

VI.

Należałoby dodać jeszcze kilka słów o tem, jakby wyglądało produkowanie syropu w fabryce.

Naczynie, w którem ma być prowadzona inwersja, winno być, oczywiście, wykonane z materjału kwasoodpornego, zaopatrzone w mieszadło, powierzchnię ogrzewalną i chłodzącą. Sam przebieg czynności byłby następujący: naczynie napełniamy wodą, ogrzewamy ją i rozpuszczamy taką ilość cukru, by otrzymać roztwór o gęstości około 60° Bx'a (ewentualnie wpuszczając bezpośrednio parę). Po osiągnięciu temperatury, w jakiej prowadzić będziemy inwersję, dodajemy odpowiednią ilość kwasu, ustaloną poprzednio w próbie laboratoryjnej, w celu otrzymania żądanego stężenia jonów wodorowych w roztworze i prowadzimy inwersję tak długo, by zinwertować 90—95% cukru. (Mieszadło cały czas w ruchu). Następnie ochładzamy całą masę do 40° — 50° C. i wprowadzamy roztwór sody w określonej ilości w celu zobojętnienia kwasu, przyczem doprowadzamy wartość *pH* syropu do 5,5 — 6,0. Ogrzewamy teraz syrop do 80° — 90° C. i rozpuszczamy w nim taką ilość cukru, by otrzymać w rezultacie syrop o gęstości 76° Bx'a. Otrzymany syrop posiada pewną mętność, którą usunąć można przez przecedzenie go przez cedzidła mechaniczne z zastosowaniem węgla aktywowanego lub też celitu.

Na zakończenie niech mi wolno będzie wyrazić wdzięczność i serdeczne podziękowanie Panu Profesorowi K. Smoleńskiemu za cenne rady i wskazówki, których nie szczędził mi w czasie przeprowadzania opisanych badań.

STRESZCZENIE.

Autor zanalizował syrop cukrowy pochodzenia angielskiego i znalazł, iż jest on stężonym (82° Bx) roztworem częściowo zinwertowanej mączki cukrowej (Tablice I, II i III). Omówiwszy sprawę szybkości inwersji sacharozy, autor rozpatruje ogólne zasady otrzymywania zinwertowanych syropów cukrowych, nie krystalizujących przy dłuższem staniu, które winny zawierać na ogólną ilość substancji suchej (75—80%) połowę cukru przemienionego a połowę sacharozy. Z dwóch sposobów, któremi można produkować takie częściowo zinwertowane syropy: albo

zatrzymania inwersji w odpowiednim momencie. albo prawie całkowitego zinwertowania a następnie dodania odpowiedniej ilości sacharozy — autor oddaje pierwszeństwo drugiemu. Temperatura, *pH* i czas winny być odpowiednio ustalone, np. według doświadczeń autora nad inwertowaniem zwykłego cukru białego, przy Bx = ok. 75°, temperaturze 80—85° i *pH* ok. 3,0—czas prawie całkowitej inwersji wynosi ok. 1½ godziny. Do inwersji najlepiej używać kwasu solnego, którego wystarcza niewielka ilość (np. 0,01% *HCl* na wagę cukru); po ukończeniu inwersji trzeba otrzymany roztwór zobojętnić sodą do *pH* ok. 5,5—6,0.

Ingénieur W. REICHER.

Les sirops sucrés invertis.

Résumé.

L'auteur analysa un sirop sucré d'origine anglaise et trouva que c'était une solution concentrée (82° Brix) d'un sucre partiellement inverti (Tables I, II et III). Après s'être arrelé sur la question de la vitesse de l'inversion du saccharose, l'auteur examine les principes de la production des sirops sucrés invertis, qui ne cristallisent pas pendant une conservation prolongée et qui doivent contenir 50% de sucre inverti et 50% de saccharose sur la quantité totale des matières sèches de 75—80%. Des deux procédés, servant à la fabrication de pareils sirops partiellement invertis, l'auteur donne la préférence au second procédé: en fabriquant les sirops par le premier procédé on arrête l'inversion au moment convenable, en les fabriquant par le second procédé on amène l'inversion presque à bout et on introduit ensuite dans le sirop inverti la quantité nécessaire de saccharose. La température, le pH et la durée de l'inversion doivent être convenablement fixés; selon les expériences de l'auteur sur l'inversion du sucre blanc ordinaire, par exemple, la durée de l'inversion presque complète est près de 1 heure et demie dans les conditions suivantes: Brix du sirop — 75, température 80°—85°, pH 3,0 environ. Pour effectuer l'inversion il est le mieux d'employer l'acide chlorhydrique; des petites quantités de cet acide sont tout à fait suffisantes (par ex. 0,01% du poids du sucre); l'inversion finie, la solution obtenue doit être neutralisée avec de la soude jusqu'à un pH de 5,5—6,0.

L.

Inż. JERZY ZALESKI.

Skażanie cukru.*)

Międzynarodowy kryzys, odbijający się głośnem echem w naszym kraju, jest przyczyną wielu trudności, z któremi walczyć musi przemysł i rolnictwo krajowe. Światowe obniżenie zdolności nabywczej ludności spowodowało nadprodukcję prawie wszystkich artykułów i w rezultacie niemożność ich zbycia. Cukrownictwo znalazło się w wyjątkowo ciężkiem położeniu, gdyż brak porozumienia międzynarodowego przez ostatnich kilka lat spowodował dziką konkurencję w cenach produktów cukrowniczych. Ceny cukru na rynkach zagranicznych spadły do takiego minimum, że sprzedaż jego zagranicę nietylko nie może się kalkulować, ale staje się już samobójstwem. Cukrownictwo tak zagraniczne, jak i polskie, dokładnie zdaje sobie sprawę z tego położenia i szuka innego rynku zbytu dla cukru, niż spożywanie go przez ludność. Z punktu widzenia polityki gospodarczej wywożenie wysokowartościowego produktu zagranicę i otrzymywanie zań ekwiwalentu w ilości 3—4-krotnie niższej od jego wartości, jest nieracjonalne i kwalifikuje się do poddania ostrej krytyce.

Poza bezpośrednim używaniem cukru, jest on konsumowany w rozmaitych artykułach spożywczych, jak cukierki, czekolada, konfitury, pieczywo, lemoniada, wino i t. d. Całe to jednak spożycie nie wyczerpuje krajowej produkcji cukru.

Ponieważ nie można liczyć na wybitne podniesienie się konsumcji cukru w kraju w najbliższej przyszłości, należałoby więc obmyślić środki zamiany cukru na jakiś inny artykuł, który mógłby być spożywany lepiej tak w kraju, jak i zagranicą.

Jak wykazały doświadczenia czynione w odpowiednich pracowniach, cukier, wchodzący do organizmu i tam trawiony, daje organizmowi, prócz ciepła — siłę, mięso i tłuszcz. Konie, krowy, lub inne bydło może z pożytkiem konsumować 2 *kg* cukru dziennie w stanie pierwotnym

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 655.

t. j. takim, w jakim otrzymuje go nabywca, lub też w mieszaninie z inną paszą, np. z owsem.

Aby przetwarzanie cukru pośrednio na siłę, mięso i tłuszcz w organizmach zwierzęcych było sprawą dobrze się kalkulującą, trzeba, żeby cukier do tego celu zużytkowany posiadał odpowiednią cenę. Wypuszczenie jednak na rynek cukru o dwojakiej cenie spowodowałoby obniżenie sprzedaży cukru droższego, nawet i w tym wypadku, gdyby tańszy cukier był nieprzebielany. W stanie nieprzebielonym mógłby iść do wyrobu ciast, pierników, czekolady, marmelad, cukierków i t. p., t. j. tam, gdzie dziś idzie cukier konsumcyjny.

Wypłynęła więc sprawa denaturacji cukru, co do której Ministerstwo Skarbu i Związek Cukrowni postawiły nam bardzo ostre warunki, a mianowicie: żeby cukier, pomimo jego denaturacji, był chętnie i bez najmniejszej szkody, a z pożytkiem dla zdrowia przyjmowany przez zwierzęta, a nie nadawałby się do dalszej przeróbki, tak na słodycze, jak i do lemoniad, oraz do spożycia z napojami (herbatą, kawą i t. d.), oraz, żeby był łatwy do odróżnienia.

Sprawa denaturacji i zużycia cukru na spasanie przez bydło była w naszym Instytucie poruszona listem p. prezesa J. Zaglenicznego z dnia 2 września 1930 roku. Przyjął też w niej udział p. prezes M. Broniewski, interesując się żywo przebiegiem naszej pracy nad denaturacją.

Ponieważ sprawa dotyczyła zarówno denaturacji cukru, jak i spożywania go przez bydło, leżąc w ten sposób częściowo poza naszą kompetencją i w dużej części oświetlona musiała być przez specjalistów od hodowli zwierząt, zwróciliśmy się o informacje i porady do następujących specjalistów, zootechników: prof. Prawocheńskiego w Krakowie, prof. Rostafińskiego w Warszawie i prof. Malarskiego w Puławach.

Ponieważ kwestja mieszanek w dużej mierze była aktualna w Belgji, zwróciliśmy się też do Związku Techników i Chemików Cukrowniczych w Belgji. Rezultatem naszych zapytań były odpowiedzi, rozmaicie oświetlające daną sprawę, w których zawarte wiadomości staraliśmy się odpowiednio wyzyskać. Rezultatem porozumienia naszego z profesorem J. Rostafińskim, poza obecnie stałym z nim kontaktem, był artykuł Jego w Gazecie Cukrowniczej Nr. 45, z dnia 7 listopada 1930 r., pod tytułem: „Rola cukru w odżywianiu zwierząt", w którym są podane ogólne zasady naukowe, dotyczące odżywiania rozmaitych grup zwierząt paszami cukrowemi, oraz nieco konkretnych danych o odżywianiu cukrem trzody chlewnej i koni.

Na drodze porozumienia się ze Związkiem Techników i Chemików Cukrowniczych w Belgji otrzymaliśmy, oprócz bezpośrednich pobieżnych wiadomości o składzie pasz melasowych i zastosowaniu cukru surowego do odżywiania zwierząt — książkę od belgijskiej firmy: „Lagrange Frères", wydaną w roku 1904, poświęconą sprawie odżywiania zwierząt, w której znajdujemy obszerne teoretyczne i praktyczne wiadomości, dotyczące odżywiania zwierząt paszami cukrowemi, oczywiście w świetle stosunków przedwojennych.

Zakupiliśmy jedno z najnowszych wydawnictw niemieckich: „Die Handelsfuttermittel" — Kling, dotyczące odżywiania zwierząt, w którem znajdujemy także obszerny rozdział o paszach cukrowych.

Poza tem posiłkowaliśmy się artykułami, umieszczonemi w różnych czasopismach zagranicznych: dr. H. Claassen — Centralblatt für die

Zuckerindustrie, t. 37, r. 1929, str. 927, dr. inż. K. Šandera — Zeitschrift für die Zuckerindustrie der Čechoslovakischen Republik, t. 53, r. 1928/29, str. 561.

Wkońcu prof. K. Smoleński, będąc w listopadzie 1930 r. w Belgji, interpelował w tej sprawie tamtejsze czynniki cukrownicze i między innemi zwiedził wytwórnię „Fourramel", skąd przywiózł szereg próbek tak produktów wyjściowych, jak i gotowych pasz melasowych.

Poza tem zaznaczyć należy współdziałanie prof. J. Rostafińskiego, który dał nam bardzo dużo cennych wskazówek i rad. Między innemi dowiedzieliśmy się, że wojsko nie życzy sobie używania dla koni cukru surowego dalszych rzutów, a jedynie cukier biały, zdenaturowany, motywując to tem, że cukier surowy wilgotnieje.

Produkt o tak wysokiej czystości, jakim jest cukier biały, winien być w całości skonsumowany przez ludzi, a nie przez bydło i wszelkie denaturowanie go przekreśla cały trud i koszty, włożone w doprowadzenie go do stanu konsumcyjnego. W normalnych warunkach można myśleć jedynie o denaturacji cukru dalszych rzutów, a nawet cukrzyc. W obecnej jednak chwili sprawa się o tyle skomplikowała, że cukier już jest wyprodukowany w ilości, która nie da się ani skonsumować przez ludność, ani wywieźć. Rezultatem tego stanu było, żeśmy starali się zdenaturować biały cukier.

Po zebraniu tych wszystkich materjałów, przystąpiliśmy do zasadniczej pracy nad zdenaturowaniem cukru. Przedewszystkiem odszukaliśmy odpowiedni artykuł w Dzienniku Ustaw Nr. 61, poz. 564, którego pierwsza część par. 27 brzmi: „Skażanie cukru białego winno się odbywać w ten sposób, aby cząstki środka skażającego nie różniły się co do wielkości od cząstek cukru. W wypadkach znaczniejszej różnicy między cząstkami, winien on być zmielony łącznie ze środkiem skażającym". Par. 28 brzmi: „Nieopodatkowany cukier, cukrzyca, lub odcieki, przeznaczone na paszę dla bydła, winny być skażone jednym z następujących środków: makuchami mielonemi, mieloną paszą mięsną, lub rybną, torfem mielonym, pulpą ziemniaczaną, lub płatkami mielonemi w ilości 20% na wagę cukrzycy, cukru, względnie odcieków, albo dodaniem 40% śrutu jęczmiennego".

Ponieważ sprawa denaturacji jest aktualną nietylko w naszym kraju, trzeba było stwierdzić, jak ona przedstawia się gdzie indziej. Okazało się, że w Niemczech dodają do cukru węgla drzewnego 2% i soli 2%, w Czechach — zużytego pyłu karborafiny, lub noritu w ilości ca. 0,75%, lub 2% zużytego spodium, oraz soli ok. 2%. W Belgji używają mieszankę — 87% cukru surowego, 3% soli i 10% otrąb i t. d.

Porobiwszy tego rodzaju mieszanki, badaliśmy je bezpośrednio i, po poddaniu odpowiednim zabiegom, przekonaliśmy się jednak, że o ile tego rodzaju denaturacja może być odpowiednią w Państwach, gdzie prosty chłop posiada odpowiednią kulturę, o tyle na naszym gruncie, gdzie prosta ludność niema wyrobionego smaku, oraz przy pewnym odłamie ludności o wielkim sprycie do obchodzenia prawa, tego rodzaju denaturacja byłaby zupełnie chybiona. Użycie tego cukru do celów przemysłowych nie przedstawiałoby specjalnych trudności. Należało więc przeprowadzić próby z innemi materjałami w rozmaitych stosunkach. Przerobiliśmy więc 81 prób i podzieliliśmy materjały na następujące kategorje: 1) smakowe, 2) zapachowe, 3) barwne, 4) utrudniające przerób.

Do smakowych zaliczyliśmy:

Sól kuchenną	próbowaną w ilościach	2%, 4%, 6%
Olej rzepakowy, lub lniany . .	„ „	1%, 2%
Melas	„ „	1%, 3%, 5%
Mydło twarde	„ „	0,1%, 0,2%
Mydło szare	„ „	0,1%
Korę dębową mieloną	„ „	1%, 2%
Ekstrakt garb. dębowy . . .	„ „	1%, 2%
Ekstrakt garb. świerkowy . .	„ „	1%, 2%
Ekstrakt garb. + $Fe_2(SO_4)_3$.	„ „	1% + 0,1%
Terpentynę	„ „	0,5%
Kalafonję	„ „	0,5%
Olej cracing	„ „	0,5%, 1%
Pył tytuniowy	„ „	1%
Dziegieć brzozowy	„ „	1%, 2%
Aloes	„ „	0,3%
Korzeń cykorji mielony . . .	„ „	1%, 2%
Piołun suszony, miel.	„ „	1%, 2%
Bobrek trójlistny	„ „	1%, 2%

Do zapachowych:

Kwas masłowy	próbowany w ilościach	0,1%, 0,2%, 0,5%, 1%,
Trójmetyloaminę	„ „	w śladach
Asafetydę	„ „	w śladach
Ol. ketonowy	„ „	0,1%
Pirydynę	„ „	0,03%

Do barwnych:

Barwniki, jak np.: błękit metylenowy, nigrozynę, czerń boruta, i t. d. w ilościach od 0,01% do 0,03%, Indantren w ilości 1%,

Ultramarynę	próbowaną w ilości	1%
Węgle	„ „	0,2% do 2%

Do utrudniających przerób:

Klej	próbowany w ilości	0,5%, 1%
Mąkę	„ „	1%, 3%

Mieszaliśmy więc z początku cukier z jednym z wyszczególnionych środków, w rozmaitych stosunkach, w celu przekonania się, jaka ilość środka skażającego uczyni cukier nieprzydatnym do spożycia dla ludzi.

Próbowaliśmy więc cukry na smak, zapach, wygląd i t. d. W wielu wypadkach okazało się, że nawet duża ilość środka skażającego nie stanowi przeszkody do spożycia, naturalnie dla ludzi mniej wybrednych, np.: duża ilość soli, melasu, oleju, kory dębowej, ekstraktów garbarskich i t. d.

Niektóre zaś środki, dodane do cukru nawet w ilościach minimalnych, czyniły cukier bardzo przykrym tak dla ludzi, jak i dla zwierząt, np.: terpentyna, ol. cracing, dziegieć, trójmetyloamina, asafetyda i t. d.

Wreszcie porobiliśmy rozmaite kombinacje ze środków skażających, branych po dwa, lub trzy, ale w rezultacie doszliśmy do przekonania, że warunek niemożności odkażenia cukru jest niewykonalny. Niema

takiego środka taniego i nietrującego, którego nie dałoby się wyługować, lub w inny sposób usunąć, nawet bez rozpuszczenia cukru, w ten sposób, żeby cukier nie przedstawiał wartości konsumcyjnej dla ludzi. Więcej nawet, cukier, zmielony razem ze środkiem skażającym, da się rozdzielić.

Najlepszym jednak ze wszystkich środków okazała się kombinacja: soli z dodatkiem ziela piołunu, lub bobrka trójlistnego i oleju roślinnego, w pewnym określonym stosunku.

Przygotowaliśmy próbki cukru, skażonego temi środkami, w nieco większej ilości i oddaliśmy do rozporządzenia profesorowi Rostafińskiemu, który nam zakomunikował, że konie posiadane przez Jego zakład chętnie jedzą te cukry i zaproponował, abyśmy Mu przygotowali 100—200 *kg* takich cukrów, w celu poczynienia większych prób z końmi na folwarku Pilaszków (woj. Warszawskie).

W międzyczasie wykonaliśmy próby odkażania cukrów w ten sposób skażonych i przekonaliśmy się, że niestety i te środki skażające można usunąć przez zręczne odmywanie cukru wodą. Środkiem zaradczym może tu być zmielenie cukru i dodanie soli. Przy odmywaniu takiego cukru główna jego część przechodzi do roztworu, który ma gorzko-słodki smak, a w pozostałym cukrze zwiększa się zawartość soli, która jest w wodzie trudniej rozpuszczalna. Jednak mielenie cukru, poza kosztem mielenia, będzie miało jeszcze tę ujemną stronę, że cukier taki łatwo będzie fałszować, np. przez dodanie mielonej kredy i t. p.

Dla orjentacji podaję ceny i koszt proponowanych środków skażających.

	100 *kg* cukru	zł.	40,—
	1 *kg* oleju	„	1,50
	1 *kg* piołunu	„	0,90
	3 *kg* soli bydlęcej	„	0,12
Razem	105 *kg*	zł.	42,52,

czyli koszt 100 *kg* skażonego cukru wyniesie zł. 40,52. Gdyby jeszcze dodać barwnik, np. błękit metylenowy, w ilości 0,03%, co kosztuje, 1 zł. 20 gr., koszt wtedy wyniósłby zł. 41,72, prócz kosztów mielenia i wymieszania.

W konkluzji doszliśmy do wniosku następującego: idealne rozwiązanie zadania, t. j. znalezienie takiego środka skażającego, który kosztowałby niewiele, nie przeszkadzałby spożywaniu cukru przez konie, a czyniłby niemożliwem używanie go przez mało wybrednych ludzi, oraz odkażanie przez naszych rodzimych spryciarzy, uważamy za tak trudne, że prawie niemożliwe.

W dalszym ciągu wypadnie chyba i w Polsce zatrzymać się na prostszych metodach skażania, w rodzaju belgijskiej, lub czeskiej.

STRESZCZENIE.

Autor omawia sprawę zastosowania cukru, jako paszy dla zwierząt, szczególniej dla koni, i proste sposoby skażania cukru, stosowane zagranicą (w Belgji, Niemczech, Czecho-Słowacji). Ponieważ te proste sposoby dla warunków polskich wydawały się niedostatecznie chroniącemi cukier przed spożywaniem go przez ludzi, ewentualnie po częściowem odkażeniu, poczynione więc były próby bardziej ostrego skażania. Wypróbowano

znaczną liczbę substancyj smakowych, zapachowych, barwnych, utrudniających odkażanie i t. d., jednakże nie znaleziono takiego środka skażającego, któryby nie przeszkadzał zwierzętom, a uniemożliwiał spożywanie cukru przez mało wybrednych ludzi, ewentualnie po uprzedniem częściowem odkażeniu. Najlepszą wydała się kombinacja cukru z mielonym suszonym piołunem (1—2%) i z olejem rzepakowym (1%); konie tak skażony cukier chętnie spożywały.

Ingénieur J. ZALESKI.

La dénaturation du sucre.

Résumé.

L'auteur examine la question de l'emploi du sucre comme fourrage pour les animaux, spécialement pour les chevaux, et les simples moyens de dénaturer le sucre qui sont adoptés à l'étranger (en Belgique, en Allemagne, en Tchéchoslovaquie). Vu que ces simples moyens semblent donner une dénaturation insuffisante pour les conditions polonaises et que les hommes pourraient consommer le sucre dénaturé, éventuellement après une épuration partielle, — on entreprit des essais d'une dénaturation plus forte. On essaya nombre de substances gustatives, odorantes, colorantes, de substances rendant l'épuration plus difficile, etc., mais on ne trouva pas de moyen dénaturant qui n'entraverait pas aux animaux la consommation du sucre et qui empêcherait en même temps son emploi par les hommes peu difficiles, éventuellement après une épuration partielle. La combination suivante sembla la meilleure: mélanger le sucre avec 1—2% d'absinthe séchée et moulue et avec 1% d'huile de navette; les chevaux consommaient volontiers du sucre dénaturé de cette manière.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze.

LI

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. J. ZALESKI.

Jedna z przyczyn powstawania osadów w wyparce.*)

Osady, tworzące się na powierzchni rurek grzejnych poszczególnych działów wyparki, składają się głównie: 1) z węglanu wapnia ($CaCO_3$), ewentualnie z siarczynu ($CaSO_3$) lub z siarczanu wapnia ($CaSO_4$), 2) z węglanu lub tlenku magnezu [$MgCO_3$, $Mg(OH)_2$], 3) z wapniowych i magnezowych soli kwasów organicznych, 4) z krzemionki (SiO_2), 5) z glinki (Al_2O_3) i t. d. Głównem źródłem pochodzenia tych osadów jest zwykle sam sok, a więc: albo nieumiejętne wykonanie defekacji i saturacji zarówno I jak II, albo nieodpowiednie traktowanie soku rzadkiego po ostatniej saturacji przed wejściem do wyparki, albo niekiedy przerób nienormalnych buraków. Są jednak i inne źródła pochodzenia osadów wyparkowych, a mianowicie: 1) woda stosowana na dyfuzji, np. woda o wysokiej twardości stałej, zawierająca większą ilość gipsu ($CaSO_4$), może być przyczyną tworzenia się w wyparce bardzo przykrych, bo trudnych do usunięcia, osadów siarczanu wapnia; 2) wapno, stosowane na defekacji, może być też przyczyną przejścia do soku, a następnie do osadów: siarczanu wapnia, krzemionki i glinki.

W czasie kampanji 1928/29 r. w cukrowni W. wyparka szybko zarastała osadem, trudnym do usunięcia przez wygotowanie lub czyszczenie mechaniczne. Wykonane przez nas na miejscu, wspólnie z p. inż. W. Reicherem, badanie stacji oczyszczania soku i analizy soku rzadkiego prowadziły do wniosku, że sok rzadki posiada normalny skład i niską zawartość soli wapniowych. Po ukończeniu kampanji cukrownia nadesłała nam prawidłowo pobrane próbki osadów z poszczególnych działów wyparki oraz następujące dane, dotyczące osadów w poszczególnych działach:

*) Gaz. Cukr., 68, 1931 r., str. 390.

		Powierzchnia działu, m^2		Grubość osadu, *mm*.
Dział „00"	—	190 m^2	—	ok. 0,2 *mm*
„ „0"	—	150 m^2	—	ok. 0,5 *mm*
„ I	—	310 m^2	—	ok. 0,5 *mm*
„ II	—	230 m^2	—	ok. 1 *mm*
„ III	—	130 m^2	—	ok. 1 *mm*
„ IV	—	80 m^2	—	ok. 1 *mm*

Osady pochodziły z ostatniego trzytygodniowego okresu kampanji. Z danych tych widzimy, że osady tworzyły się głównie w ostatnich działach wyparki.

Tablica I i rys. 103 podają skład suchej substancji osadów, tablica zaś II i rys. 104 — skład mineralnej części osadu, jako pozostałości po wyprażeniu.

TABLICA I.

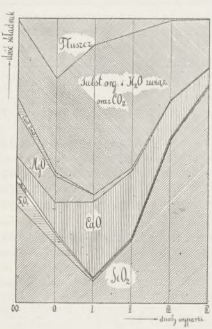
Skład osadów z wyparki, na 100 cz. substancji suchej.

Działy wyparki	00	0	I	II	III	IV
Strata przy prażeniu . .	28,09	54,21	62,13	52,52	28,50	16,83
Pozostałość po prażeniu .	71,91	45,79	37,87	47,48	**71,50**	**83,17**
Tłuszcz	1,04	21,12	9,38	5,19	0,62	0,25
Inne związki organiczne + C_2O + związana H_2O	27,05	33,09	52,75	47,33	27,88	16,57
SiO_2	34,07	20,61	7,56	22,04	57,63	76,15
Fe_2O_3	8,07	3,78	0,90	0,37	0,36	0,78
Al_2O_3	2,33	0,83	0,27	0,34	0,29	0,18
CaO	6,56	10,10	26,54	23,59	12,98	5,74
MgO	15,72	9,19	2,53	1,14	0,27	0,16
SO_3	0,05	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01
CuO	3,48	0,86	—	—	—	—
ZnO	1,50	0,37	—	—	—	—

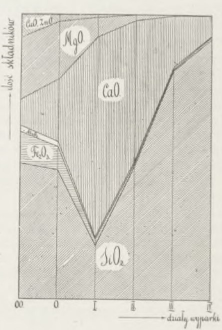
TABLICA II.

Osady z wyparki, skład pozostałości po wyprażeniu.

Działy wyparki	00	0	I	II	III	IV
SiO_2	47,38	45,01	19,96	46,42	**80,60**	**91,56**
Fe_2O_3.	11,22	8,25	2,38	0,78	0,50	0,94
Al_2O_3.	3,24	1,81	0,71	0,72	0,41	0,22
CaO	9,12	22,06	70,08	49,68	18,15	6,90
MgO	21,86	20,07	6,68	2,40	0,38	0,19
SO_3	0,07	0,09	0,08	0,04	0,03	0,01
CuO	4,84	1,88	—	—	—	—
ZnO	2,09	0,81	—	—	—	—



Rys. 103. Skład substancji suchej osadów w różnych działach wyparki.



Rys. 104. Skład substancji mineralnej osadów w różnych działach wyparki.

Przy rozpatrywaniu tych tablic i wykresów ciekawem jest przedewszystkiem zestawienie składu pozostałości po wyprażeniu czyli mineralnych składników osadów (Tablica II i Rys. 104).

Pozostałość ta dla osadów z działów III i IV składa się prawie wyłącznie z krzemionki, obok nieznacznej zawartości tlenku wapnia i innych składników. Znaczną jest też zawartość krzemionki w osadach z działów: 00, 0 i II.

Zawartość tlenku wapnia, względnie nieznaczna w osadach z działów 00 i 0, dochodzi do maximum w dziale I, poczem w działach dalszych stopniowo spada.

Zawartość tlenku magnezu, dość znaczna w 00 i 0 — działach, dalej stopniowo spada.

Zawartość tlenku żelaza i tlenku glinu (tego ostatniego wogóle nieznaczna) stopniowo spada od działu 00 aż do działu ostatniego.

Zawartość SO_3 (siarczanu wapnia) w osadach wszystkich działów jest zupełnie nieznaczna.

Strata przy prażeniu (Tablica I i Rys. 103) dla osadów z działów 00 oraz III i IV jest względnie nieznaczna, dla działów zaś: 0, I i II—przewyższa 50%. Strata ta jest sumą: substancyj organicznych, CO_2 i związanej wody. Ponieważ zawartość CO_2 (węglanów wapnia lub magnezu) w osadach z działów I i II nie może być zbyt znaczna, więc osady te zawierają znaczną ilość substancyj organicznych w postaci wapniowych i magnezowych soli kwasów organicznych. Osad z działu 0, a w mniejszym stopniu z działów I i II, zawiera znaczniejszą ilość „tłuszczu" (substancyj rozpuszczalnych w eterze).

W świetle wykonanych analiz:

osad z działu 00 składa się głównie z krzemionki i soli magnezowych i wapniowych, prawdopodobnie z $MgCO_3$ i $CaCO_3$;

osad z działu 0 ma skład podobny do osadu z działu 00, ale zawiera nienormalnie wysoką ilość tłuszczu;

osad z działu I składa się głównie z soli wapniowych, a częściowo magnezowych kwasów organicznych;

osad z działu II zawiera znaczną ilość krzemionki oraz soli wapniowych kwasów organicznych;

wreszcie osady z działów III i IV składają się głównie z krzemionki obok mniejszej zawartości soli wapniowych.

Charakterystyczną cechą badanych osadów była znaczna zawartość *krzemionki*. Zakładając, że krzemionka ta nie pochodzi z buraków, zrobiliśmy przypuszczenie, że źródła jej szukać trzeba: albo w wodzie, stosowanej do dyfuzji, albo w wapnie. Wykonaliśmy więc analizy dwóch gatunków wody czystej, ze studni artezyjskiej i z rzeki, stosowanych przez fabrykę, oraz analizy używanych wapniaków i wapna.

Analizy wód, których tu nie przytaczamy, wykazały, że w sprawie powstawania osadów w wyparce nie odgrywają one żadnej widocznej roli.

Co do wapniaków, to fabryka stosuje wapniaki z własnej kopalni, położonej w pobliżu. Tablica III podaje analizy wapniaków, z kilku pokładów.

TABLICA III.

Analizy wapniaków z cukrowni W.

Pokład	Górny	Dolny	Wapniak miękki
CaO	51,81	50,24	51,04
MgO	0,49	0,42	0,48
Fe_2O_3	0,96	0,66	1,45
Al_2O_3	0,33	0,28	0,24
SiO_2	**4,73**	**8,12**	**5,70**
CO_2.	41,15	39,85	40,63
SO_3.	0,07	0,05	0,07
$CaCO_3$	**92,80**	**90,01**	**91,42**

W świetle tych analiz wapniaki cukrowni W. są wyraźnie gorsze od stosowanych przez większość cukrowni polskich, co uwidocznia się zarówno w niskiej zawartości węglanu wapnia (90—92%), jako też szczególniej w nienormalnie wysokiej zawartości krzemionki (5 — 8%). Krzemionka, zawarta w wypalanym wapniaku, tem łatwiej przechodzi w krzemiany, im subtelniej jest rozproszona w masie wapniaka. Ażeby przekonać się, w jakim stopniu rozproszenia znajduje się krzemionka w badanych wapniakach, rozpuszczaliśmy je w rozcieńczonym kwasie solnym; część nierozpuszczalną, składającą się głównie z krzemionki, poddawaliśmy w wysokich cylindrach sedymentacji (osiadaniu). Grubsze ziarenka „piasku", szybko osiadające na dno, zbieraliśmy oddzielnie i ważyliśmy. W pozostałym „mułku" oznaczyliśmy część najsubtelniej rozproszoną, przez rozpuszczanie w rozcieńczonych alkaljach. Wyniki oznaczeń podane są w tablicy IV.

TABLICA IV.

Zawartość krzemionki w wapniakach.

Pokład	Górny	Dolny	Wapniak miękki
SiO_2 ogółem	4,73	8,12	5,70
„Piasku"	0,60	2,48	0,19
„Mułku":			
rozpuszczaln. w alkal.	0,39	0,74	0,57
nierozpuszczaln. „	3,74	4,90	4,94

Z danych tablicy widzimy, że badane wapniaki zawierają główną część krzemionki w postaci silnie rozproszonego „mułku", którego dość znaczna część (łatwo rozpuszczalna w alkaljach) jest bardzo subtelnie rozproszona. Krzemionka silnie rozproszona daje przy wypalaniu wapna krzemiany wapnia, przez co wapno łatwo nabywa cech przepalonego.

Wapno cukrowni W. było rzeczywiście przepalone, co uwidoczniało się w dość wolnem i nierównem lasowaniu oraz w dość znacznej ilości nielasujących się, silnie przepalonych kawałków.

Mleko wapienne, otrzymane z wapna o większej zawartości krzemianów, zetknąwszy się na defekacji z sokiem, powoduje przejście większe, ilości SiO_2 do soku w postaci koloidalnie rozpuszczonych krzemianów. Część tej krzemionki ulegnie strąceniu na saturacjach, część zaś przejdzie do soku rzadkiego i ulegnie strąceniu dopiero w wyparce, częściowo w początkowych działach przez działanie wysokiej temperatury, częściowo — w ostatnich przez silne zagęszczenie soku.

Osady, zawierające znaczne ilości krzemionki, są bardzo przykrej albowiem nie dają się rozpuścić przez gotowanie z kwasem solnym i z trudnością ulegają mechanicznemu oczyszczaniu. Możnaby tu doradzać dłuższe wygotowywanie wyparki (pod atmosferycznem ciśnieniem) z roztworem sody kaustycznej (*NaOH*). Radykalnym sposobem wyzbycia się krzemionkowych osadów jest używanie wysokowartościowych wapniaków, prawidłowe prowadzenie pieca wapiennego (nie przepalanie wapna) i staranne oddzielanie od mleka wapiennego „żwirku", w którym głównie zawarte są krzemiany. Utrzymywanie niskiej alkaliczności soku rzadkiego, dobre przekipianie i cedzenie soku przed wyparką — mogą też być pomocne. Cedzenie soku rzadkiego przez węgle aktywowane sprzyja zatrzymaniu krzemionki.

STRESZCZENIE.

Zbadano osady z poszczególnych działów wyparki w jednej cukrowni, w której w czasie kampanji 1928/29 r. wyparka szybko zarastała trudnemi do usunięcia osadami.

Analizy osadów, podane w Tablicach I i II (Rys. 103 i 104), doprowadziły do wniosku, że głównym składnikiem osadów z ostatnich działów wyparki jest krzemionka, której ilość wyniosła 71,5% i 83,17%. Poszukując przyczyn powstawania krzemionkowych osadów, zanalizowano wodę i wapniaki, stosowane przez fabrykę. Wapniaki okazały się niskiego gatunku i zawierały dużą ilość SiO_2 (5—8%), której znaczna część przedstawiała subtelnie rozproszony mułek. Wapno, otrzymywane z nich mogło być przyczyną przechodzenia do soków większej ilości krzemionki.

Professeur K. SMOLEŃSKI et Ingénieur J. ZALESKI.

Une des causes de la formation des dépôts dans les appareils d'évaporation.

Résumé.

On analysa des dépôts prélevés dans une sucrerie dans les caisses successives de l'évaporation. Les surfaces de chauffe de l'évaporation se couvraient en 1928/29 très vite d'un dépôt difficile à éliminer.

Les analyses des dépôts, présentées dans les Tables I et II (Fig. 103 et 104), conduisent à la conclusion que le composant principal des dépôts, formés dans les derniers corps de l'évaporation, était le silice dont la quantité était de 71,5% et 83,17%. Afin de trouver les causes de la formation des dépôts siliceux on analysa l'eau et le calcaire employés dans la sucrerie. Il se montra que le calcaire était de mauvaise qualité et qu'il contenait une quantité considérable de SiO_2 (de 5% à 8%); une grande partie du silice se trouvait en état de farine finement dispersée. Un pareil calcaire pouvait être la cause d'une teneur élevée des jus en silice.

LII

Prof. K. SMOLEŃSKI.

O pewnych przyczynach wytapiania się obmurowań paleniskowych*).

Wejście do cukrowni współczesnych kotłów wodnorurkowych o wysokiej prężności pary (np. $p = 25$ *atm.*), o wysokiej sprawności powierzchni ogrzewalnej (ilość pary w *kg/m² godz.*) i wysokiem natężeniu mechanicznych rusztów (ilość węgla w *kg/m² godz.*) — zapoznało techników cukrowniczych z przykrem zjawiskiem wytapiania się obmurowania paleniskowego. Główną przyczyną tego zjawiska jest bardzo wysoka temperatura gazów spalinowych, która dochodzi do 1300 — 1400°, oraz bardzo energiczne promieniowanie ciepła od warstwy rozżarzonego węgla.

Wytapianie się ścianek obmurowania spowodowane być może przez różne przyczyny. Jedną z nich jest nieprawidłowe zaprojektowanie komory paleniskowej, szczególniej zbyt mała jej pojemność.

Drugą często występującą przyczyną jest wybór nieodpowiedniego gatunku cegły ogniotrwałej na obmurowanie palenisk. Cegła, użyta do tego celu, winna być cegłą szamotową najwyższej marki. Cegłę taką charakteryzuje odpowiedni skład chemiczny, szczególniej wysoka zawartość Al_2O_3, powyżej 40%—42%, i jak najniższa zawartość tlenków zasadowych: Fe_2O_3, CaO, MgO i alkaljów.

Cegła taka posiada bardzo wysoki punkt topnienia, odpowiadający stożkowi Segera Nr. 34 — 35 (temperatura: 1750 — 1770°).

Jednakże te dwie cechy nie gwarantują jeszcze dostatecznej wytrzymałości cegły w palenisku. Dobra cegła winna posiadać jeszcze odpowiednie cechy fizyczne (strukturę) i mechaniczne. Ważne są tu: niezbyt wysoki stopień porowatości, wytrzymałość na ciśnienie w wysokiej temperaturze, zmiana objętości w ogniu, odporność na zmiany temperatury i t. d. Inne nieco cechy powinna posiadać cegła użyta na obmurowanie ścianek paleniska, inne — użyta na sklepienia. Cegłę szamotową należy nabywać od pierwszorzędnych firm, wybierając odpowiednie do przeznaczenia marki. Sprawą wielkiej wagi jest użycie odpowiedniej zaprawy i bardzo staranne wykonanie roboty. Fugi powinny być cienkie. Dobra zaprawa jest mieszaniną mielonej szamoty i ogniotrwałej gliny. Zaprawy takie najlepiej nabywać razem z cegłą. Dobrze sprawują się podobno specjalne zaprawy

*) Gaz. Cukr., **68**, 1931 r., str. 395.

firmy „Keystone-Refractories Company Inc.“, New-Jork[1]. Zaprawy te („Dura-Stix" i „Steel-Veneer") nadają się też do sporządzania powłok ochronnych, uszczelniających porowatość kamieni ogniotrwałych.

Jest wreszcie jeszcze jedna przyczyna, sprzyjająca wytapianiu się obmurowania. Jest nią nieodpowiedni skład popiołu z węgla kamiennego. Popiół ten styka się z powierzchnią cegły ogniotrwałej bezpośrednio lub też rzucany jest na nią przez prąd gazów. Jeżeli popiół zawiera nieco większą ilość tlenków zasadowych: Fe_2O_3, CaO, MgO lub alkaljów, to trafiając na powierzchnię cegły nagryza ją chemicznie, tworząc z materjałem cegły niskotopliwe krzemiany (szkła). Skład chemiczny popiołów z poszczególnych węgli polskich nie jest dostatecznie znany, ale o większej zawartości niepożądanych tlenków można sądzić z punktu topliwości popiołu. Według informacyj udzielonych nam przez Chemiczny Instytut Badawczy punkty topliwości popiołów z polskich węgli wahają się w granicach: 1050 — 1350°. Szczególniej szkodliwym składnikiem popiołu są alkalja, które najbardziej obniżają punkt topliwości, a ponadto, jako lotne w wysokiej temperaturze, mogą docierać do cegły także w postaci pary.

Jako przykład szkodliwego działania popiołu z węgla na obmurowanie paleniska możemy przytoczyć następujący zbadany przez nas przypadek. Dotyczy on wytopienia się obmurowania paleniskowego w jednej z wielkich fabryk Łódzkich. Tablica I podaje zestawienie wykonanych przez nas analiz.

TABLICA I.

Analizy cegły ogniotrwałej, popiołu z węgla i wytopin obmurowania paleniskowego.

Rodzaj materjału	Cegła ogniotrwała I p. t. 1670—1690°	Cegła ogniotrwała II p. t. 1630—1650°	Popiół z węgla	Żużel z węgla	Wytopiny 1	Wytopiny 2
SiO_2	55,26	55,02	41,32	34,15	33,08	32,94
Al_2O_3.	41,30	40,58	21,78	10,90	23,43	22,50
Fe_2O_3.	3,07	3,69	16,14	17,95	24,57	25,83
CaO	0,27	0,40	5,87	10,89	13,46	13,72
MgO	ślady	0,10	1,99	3,99	3,50	3,12
SO_3	ślady	ślady	5,11	2,64	0,04	0,05
K_2O+Na_2O	—	—	7,59	7,98	1,92	1,82
Strata przy prażeniu.	—	0,15	—	11,52	—	—

[1]) Rozpowszechniane w Polsce przez Dom Handlowy Daniel Kraushar w Warszawie.

Według danych analitycznych cegła posiada, obok wysokiej zawartości Al_2O_3, nieznaczną zawartość tlenków zasadowych i pomimo nieco zbyt niskiego punktu topliwości mogłaby wytrzymać czas dłuższy w palenisku. Natomiast popiół i żużel węglowy zawierają znaczną ilość tlenków zasadowych, do alkaljów włącznie. Z analizy wytopin widać wyraźnie, jak cegła pobrała z żużla składniki zasadowe, tworząc niskotopliwe szkło.

Z przypadkiem niskotopliwego żużla węglowego spotkaliśmy się po raz drugi, analizując ciekawe osady, które utworzyły się w cukrowni S. na rurkach kotła wodnorurkowego od strony paleniska. Osady te, stopniowo tworząc się, zapełniły w końcu kampanji prawie całkowicie przestrzeń między zewnętrznemi rurkami, zasklepiając przejście dla gazów. Powłoka ta miała grubość kilku centymetrów i w przekroju składała się z kilku warstw o różnem zabarwieniu.

Tablica II podaje wyniki analiz osadu.

TABLICA II.

Analizy osadów z rur kotła wodnorurkowego.

Badany osad	Zewnętrzna warstwa osadu	Środkowa warstwa	Wewnętrzna warstwa
Wilgoć	0,06	0,04	0,07
Strata przy prażeniu .	0,23	0,24	0,15
SO_3	0,07	0,06	0,30
SiO_2	33,46	33,78	34,30
Fe_2O_3	18,34	20,93	20,77
FeO	0,57	0,86	1,75
Al_2O_3	22,52	20,11	18,86
CaO	18,18	17,50	17,77
MgO	6,81	6,24	6,19
P_2O_5	0,08	0,10	0,11
Punkt topliwości . . .	1145°-1180°	1140°-1165°	1140°-1160°

Z danych tablicy widzimy, że osady te przedstawiają niskotopliwy żużel z węgla kamiennego, o wysokiej zawartości tlenków zasadowych (CaO i MgO). Żużel ten, roztopiony w temperaturze paleniska, porywany był przez szybki prąd gorących gazów spalinowych w postaci subtelnych kropelek (mgły); w zetknięciu z rurami wodnemi kropelki te ulegały zatrzymaniu i zestaleniu, tworząc narastający stopniowo osad.

STRESZCZENIE.

Wprowadzenie do cukrowni wysokoprężnych kotłów parowych spowodowało w kilku fabrykach wytapianie się obmurowań paleniskowych. Przyczyny tego przykrego zjawiska szukać należy: 1) w nieprawidłowem zaprojektowaniu komory paleniskowej, 2) w użyciu nieodpowiedniego gatunku cegły ogniotrwałej (pożądana cegła o 40—42% i więcej Al_2O_3 i o jaknajniższej zawartości tlenków zasadowych, stożek Segera Nr. 34—35 i odpowiednie cechy fizyczne i mechaniczne), 3) w użyciu nieodpowiedniej zaprawy lub w niestarannem wykonaniu roboty, 4) w nieodpowiednim składzie popiołu z węgla kamiennego.

Jeżeli popiół zawiera większą ilość tlenków zasadowych (Fe_2O_3, CaO, MgO, alkalja), to nagryza on cegłę ogniotrwałą, tworząc z jej składnikami niskotopliwe szkła. Tablica I przytacza z praktyki C. L. C. analityczne dowody takiego wypadku. W Tablicy II podany jest przykład łatwotopliwego żużla węglowego, który w jednej z cukrowni utworzył osad na rurach kotła wodnorurkowego od strony paleniska.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

Certaines causes de la fonte des murs des foyers.

Résumé.

L'introduction des chaudières à vapeur de haute pression donna lieu à la fonte des murs des foyers dans plusieurs sucreries. On doit chercher les causes de ce phénomène: 1. dans une construction défectueuse de la chambre de combustion, 2. dans l'emploi de briques réfractaires qui ne conviennent pas au propre but (il serait recommandable d'employer des briques réfractaires contenant 40—42% et même plus de Al_2O_3 et d'une teneur minime en oxydes basiques, correspondant au cône de Seger Nr. 34—35 et possédant les qualités physiques et mécaniques désirables), 3. dans l'emploi d'apprêts-réfractaires inconvenables ou dans l'accomplissement peu soigneux du travail, 4. dans une composition nuisible des cendres du charbon.

Si les cendres contiennent une quantité plus considérable d'oxydes basiques (Fe_2O_3, CaO, MgO, alcalis) alors une corrosion des briques réfractaires a lieu: les cendres forment avec les composants de la brique des verres fusibles. La Table I, tirée des travaux du Laboratoire Central, donne une preuve d'un cas pareil. La Table II donne un exemple de scories facilement fusibles qui formèrent, dans une sucrerie, un dépôt sur les tubes d'une chaudière tubulaire du côté de la chambre de combustion.

LIII

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. W. REICHER.

Niezwykłe osady z wysączyn kotłów parowych.*)

W czasie kampanji 1927/28 r. nadesłano nam z dwóch cukrowni „dziwne" osady, które tworzyły się na zewnętrznej powierzchni włazów kotłów parowych i w niektórych innych miejscach kotłów. Osady te przedstawiały bezpostaciowe szkliste i prawie przezroczyste masy o bursztynowej barwie, przypominające z wyglądu t. zw. „gumę wiśniową".

Wstępna analiza wykazała, że osady z obydwu cukrowni posiadały bardzo zbliżony skład chemiczny. Będąc prawie całkowicie rozpuszczalne w wodzie, zawierały one: ok. 30—40% chlorku sodowego ($NaCl$), ok. 10% jonów wapnia ($Ca^{\cdot\cdot}$), nieznaczną ilość potasu ($K^{\cdot}$) i inn., oraz 40—50% substancji organicznej.

Zainteresowani tak niezwykłym składem osadów, wykonaliśmy szczegółową ich analizę, zarówno w części nieorganicznej jak organicznej, oraz zebraliśmy dokładne informacje, które pozwoliły nam wyjaśnić przyczynę powstawania osadów.

1. Miejsce i warunki występowania badanych osadów.

Według szczegółowych informacyj, udzielonych nam przez cukrownie, wspomniane osady tworzyły się:

W cukrowni I — głównie na zewnętrznej stronie wlazu, poniżej zwierciadła wody, kotłów wodnorurkowych wysokoprężnych (robocze ciśnienie 22 atm.), firmy Fitzner i Gamper;

W cukrowni II — osady tworzyły się: na szczeliwach włazu górnego walczaka w sferze wodnej, na szczeliwach kurków wodowskazo-

*) Gaz. Cukr., 67, 1930 r., str. 25.

wych, szczególniej dolnych, oraz w sekcjach pierwszych od strony zasilania kotła na uszczelnieniach dolnych pokrywek sekcyj; dane te dotyczą kotła sekcyjnego wodnorurkowego wysokoprężnego (20 atm. nadciśnienia), z walczakiem poprzecznym, firmy Fitzner i Gamper, o 400 m^2 powierzchni ogrzewalnej.

Dane, dotyczące cukrowni II, dla której cała sprawa została dokładniej zbadana, zostały uzupełnione podczas pokampanijnej rewizji wewnętrznej kotła, która pozwoliła wykryć podobne osady jeszcze w kilku miejscach *wewnątrz kotła*, głównie na ściankach tuż ponad lustrem wody, w rynience, doprowadzającej wodę do walczaka kotłowego i t. p.

Postać zewnętrzna osadów, całkowita prawie ich rozpuszczalność w wodzie oraz miejsca występowania osadów pozwoliły wypowiedzieć przypuszczenie co do warunków powstawania osadów, potwierdzone przez dalsze badanie. Osady tworzyły się z odpowiednich substancyj, zawartych w roztworze w wodzie kotła parowego; woda ta, przechodząc w postaci *wysączyn* przez nieszczelności uszczelnień włazów, kurków i t. p., czemu sprzyjało wysokie ciśnienie robocze (ok. 20 atm.), — ulegała stopniowo odparowaniu, pozostawiając wspomniane substancje w postaci suchej; przez powolne wydzielanie się z wysączyn osady przyjmowały postać narostów i wyrostów, podobnych do stalaktytów, powstających, jak wiadomo, w zbliżonych warunkach. Specjalny skład osadów oraz warunki powstawania sprzyjały tworzeniu się osadów bezpostaciowych, nie krystalicznych, o szklistym wyglądzie i muszlowym przełomie. Osady wewnątrz kotła tworzyły się przez odparowanie, na ogrzanych ściankach kotła, wody, wyrzucanej przy wrzeniu powyżej zwierciadła wodnego.

2. Skład chemiczny części nieorganicznej.

Dokładna analiza chemiczna, wykonana według zwykłych metod, dała następujący skład części nieorganicznej osadu wysuszonego w 100° — 105°:

		Cukrownia I		Cukrownia II
Jonów	sodu ($Na^{\cdot}$)	12,73%	—	14,84%
,,	potasu ($K^{\cdot}$)	4,25%	—	1,27%
,,	wapnia ($Ca^{\cdot\cdot}$) . . .	9,01%	—	10,34%
,,	chloru (Cl'). . . .	17,26%	—	22,05%
,,	kwasu siarkowego (SO_4'')	1,10%	—	0,59%
	Razem . .	44,35%	—	49,09%

W przeliczeniu na równoważniki katjonów i anjonów otrzymamy:

Katjony:	I		II	
$Na^{\cdot}$ . .	0,553	równoważn.	0,645	równoważn.
$K^{\cdot}$ . .	0,109	,,	0,032	,,
$Ca^{\cdot\cdot}$ . .	0,448	,,	0,516	,,
	1,110	równoważn.	1,193	równoważn.
Anjony:	**I**		**II**	
Cl' . .	0,487	równoważn.	0,622	równoważn.
SO_4'' . .	0,023	,,	0,012	,,
	0,510	równoważn.	0,634	równoważn.

Z porównania ilości katjonów z ilością anjonów mineralnych wynika, że około połowy katjonów związane jest z anjonami kwasów organicznych; z sumy katjonów i anjonów mineralnych wynika też, że ok. 46 respective 41% suchej substancji tworzy substancja organiczna. Przypuszczając, że substancja organiczna składa się wyłącznie z kwasów jednozasadowych, znajdziemy, że przeciętny ciężar cząsteczkowy tych kwasów wynosi ok. 75—80.

$Na^{\cdot}$ w obydwu przypadkach jest prawie całkowicie (w granicach błędów analizy) związany z anjonami mineralnemi: Cl' i SO_4''; $Ca^{\cdot\cdot}$ natomiast i $K^{\cdot}$ związane są z kwasami organicznemi.

Możemy więc skład osadów przedstawić też w sposób następujący:

	I	II
Chlorku sodu ($NaCl$)	28,5%	36,4%
Siarczanu sodu (Na_2SO_4)	1,7%	0,9%
Soli wapniowych i potasowych kwasów organicznych .	69,8%	62,7%
	100,0%	100,0%

Uwagi. Roztwór wodny osadów był wyraźnie alkaliczny na fenoloftaleinę; *pH* wynosiło ok. 10.

Osady zawierały nieznaczną ilość wilgoci i części w wodzie nierozpuszczalnych ($CaCO_3$).

3. Skład chemiczny części organicznej osadów.

Z większą ilością osadu z cukrowni I wykonano przedewszystkiem badanie wstępne o charakterze bardziej *jakościowym*.

40 *gr.* osadu rozpuszczono w 300 cm^3 gorącej wody, odsączono od niewielkiej ilości części nierozpuszczalnej ($CaCO_3$) i zagęszczono do niewielkiej objętości (ok. 75 cm^3). Pomimo długotrwałego stania w eksykatorze tak silnie stężonego roztworu nie zauważono wydzielania się kryształów, skąd wniosek, że sole organiczne osadu są bardzo znacznie rozpuszczalne w wodzie i przeszkadzają krystalizacji chlorku sodowego. Fakt ten tłumaczy też, dlaczego osady, powstające z wysączyn, były bezpostaciowe (szkliste).

Ze stężonego wodnego roztworu strącono dwukrotnie mocnym alkoholem dość znaczną ilość krystalicznego osadu, ogółem ok. 12 *gr.* (czyli ok. 30% pierwotnego osadu). Osad ten składał się głównie z *chlorku sodu*, soli bardzo mało rozpuszczalnej w stężonym alkoholu, sole natomiast (głównie wapniowe) kwasów organicznych, zawarte w osadzie, są, jak widać, w alkoholu dość dobrze rozpuszczalne.

Po oddestylowaniu alkoholu z roztworu alkoholowego pozostałość wysuszono, znaleziono ok. 28 *gr.* W pozostałości tej nie wykryto substancyj redukujących płyn Fehling'a czy to bezpośrednio czy po inwersji.

Pozostałość tę rozpuszczono w niewielkiej ilości wody, zakwaszono nadmiarem kwasu fosforowego i destylowano z parą wodną póty, póki destylat dawał wyraźną kwaśną reakcję. Oddestylowane razem z wodą *kwasy lotne*, w których wykryto bardzo małą tylko ilość kwasu solnego, a więc roztwór wodny lotnych kwasów organicznych, zobojętniono ługiem i odparowano do sucha. Przez specjalne reakcje, których opis tu pomijamy, przekonano się, że kwasy lotne zawierają głównie *kwas octowy* obok małych ilości *kwasu mrówkowego i masłowego*. Kwasy organiczne nielotne, wyciągnięte eterem z pozostałości od destylacji z parą wodną, zawierały głównie *kwas mlekowy*.

Na zasadzie tego wstępnego badania przystąpiono do ścisłejszego jakościowego i ilościowego oznaczenia w osadach wykrytych kwasów

organicznych: *mrówkowego, octowego, masłowego i mlekowego*. Ponieważ badanie osadów z obydwóch cukrowni wykonane było w identyczny sposób, przytaczamy więc opis dla jednego z nich, zaznaczając, że wyniki jakościowe i ilościowe były dla obydwóch osadów prawie identyczne.

10 *gr.* suchego osadu z cukrowni II rozpuszczono w niewielkiej ilości wody, zakwaszono nadmiarem kwasu fosforowego i ekstrahowano eterem w specjalnym ekstraktorze (do ekstrahowania cieczy)[1]. Otrzymany ekstrakt mianowano $\frac{n}{1}$ $NaOH$, którego zużyto 55,8 cm^3, co odpowiada 0,558 równoważnika na 100 *gr* osadu. Wyżej (w rozdziale 2) przez analizę części mineralnej znaleźliśmy, iż na 100 *gr.* osadu przypada: 1,193 — 0,634 = 0,559 równoważników anjonów organicznych. Pozwala nam to stwierdzić, że wszystkie kwasy organiczne, których sole zawarte są w osadzie, należą do rozpuszczalnych w eterze. W warstwie eterowej po wyciągnięciu kwasów przez ług znaleziono ok. 0,5% substancyj o charakterze niekwasowym; jest to prawdopodobnie smar, który z wodami skondensowanemi trafia do kotła.

Kwasy lotne. Otrzymany wodny roztwór soli sodowych kwasów organicznych zadano nadmiarem kwasu fosforowego i wydestylowano kwasy lotne z parą wodną. Mianowanie destylatu dało 15,1 cm^3 $\frac{n}{1}$ $NaOH$. Roztwór soli sodowych odparowano do sucha, otrzymano 1,40 *gr.* suchych soli. Roztwór niewielkiej ilości tych soli użyto do wykonania reakcyj jakościowych na *kwas mrówkowy;* otrzymano z $AgNO_3$ — osad, czerniejący przy ogrzaniu, z amonjakalnym roztworem lapisu — słabe działanie redukujące; z $HgCl_2$ — na zimno męt, który odsączono, przesącz ogrzany dał biało-szary krystaliczny osad. Reakcje te świadczą o obecności wśród lotnych kwasów niewielkiej ilości kwasu mrówkowego. W określonej części roztworu soli sodowych kwasów lotnych oznaczono ilościowo kwas mrówkowy według metody P o r t e r'a i B u i s s o n'a[2]. Znaleziono ok. 0,8% kwasu mrówkowego w osadzie pierwotnym. W pozostałej części roztworu soli kwasów lotnych zniszczono kwas mrówkowy przez gotowanie z mieszaniną chromową według metody M a c n a i r'a[2]), następnie oddestylowano pozostałe kwasy lotne (octowy, masłowy) z parą wodną. Destylat zmianowano roztworem $Ba(OH)_2$; zużyto, licząc na całą ilość pierwotnego osadu, 12,7 cm^3 $\frac{n}{1}$ $Ba(OH)_2$. Otrzymany roztwór soli barowych odparowano do sucha, otrzymano ok. 1,6 *gr.* soli barowych (na cały osad pierwotny). Suche sole barowe wygotowano z absolutnym alkoholem, w którym maślan baru rozpuszcza się, octan zaś baru pozostaje nierozpuszczony. Przeszło do roztworu ok. 0,014 *gr.* soli, czyli ok. 1% ogółu soli barowych. W nierozpuszczalnej w alkoholu soli barowej oznaczono zawartość *Ba*, znaleziono 53,4% *Ba*; czysty octan barowy zawiera 53,8% *Ba*. W części soli barowych, rozpuszczalnej w alkoholu, znaleziono 41,5% *Ba*; czysty maślan baru zawiera 44,1% *Ba*.

W ten sposób udowodnione zostało, że badany osad zawiera z kwasów lotnych: obok niewielkiej ilości *kwasu mrówkowego* i jeszcze mniejszej *kwasu masłowego*, prawie wyłącznie *kwas octowy*.

Kwasy nielotne. Roztwór wodny, który pozostał po wydestylowaniu kwasów lotnych, ekstrahowano eterem. Pozostający po oddestylowaniu eteru z ekstraktu roztwór wodny kwasów nielotnych gotowano z nadmiarem tlenku cynku (ZnO) w celu otrzymania soli cynkowych. Przez krystalizację zagęszczonego roztworu tych soli

---

[1]) Zarówno sam ekstraktor jako też sposób ekstrahowania i identyfikacji kwasów organicznych opisane były przezemnie przed wielu laty w pracach: „Skład melasów rafinerskich", Gaz. Cukr., **37**, r. 1911, str. 441 i dal. i „Kwasy organiczne melasów rafinerskich, rozpuszczalne w eterze", Gaz. Cukr., **38**, 1912 r., str. 101 i dal. *K. S.*

[2]) Metoda ta była opisana w pracy naszej „Kwasy organiczne melasów rafinerskich". *K. S.*

otrzymano w czterech frakcjach sól cynkową, która we wszystkich frakcjach dała zawartość wody krystalizacyjnej (ok. 18,2%) i *Zn* (ok. 22,0%), odpowiadającą soli cynkowej kwasu mlekowego: $(C_3H_5O_3)_2Zn.3H_2O$.

W ten sposób udowodniono, że kwasy nielotne osadu są prawie wyłącznie optycznie nieczynnym *kwasem mlekowym*.

Znalezione przy wykonaniu analizy stosunki ilościowe pozwalają obliczyć, iż w 100 *gr.* suchego osadu z cukrowni II zawarte jest, licząc na sole wapniowe:

mrówczanu wapnia	ok.	1,2%	11,9% (mrówczanu, octanu, maślanu)
octanu wapnia	„	10,6%	
maślanu wapnia	„	0,1%	
mleczanu wapnia	„	45,1%	
Razem . . .		57,0%	

W podobny sposób dla osadu z cukrowni I znaleziono, nie uwzględniając nieznacznej ilości kwasu mrówkowego i masłowego:

octanu wapnia	12,0%
mleczanu wapnia	47,2%
	59,2%.

Uwzględniając straty przy wykonaniu badania, uważamy, iż znalezione ilości soli kwasów organicznych dobrze się zgadzają z wyliczonemi wyżej (w rozdziale 2) według analizy części mineralnej.

W ostatecznym rezultacie skład osadów może być w przybliżeniu przedstawiony, z pominięciem składników, zawartych w małych ilościach, jak następuje:

	Cukrownia I	Cukrownia II
Chlorku sodu ($NaCl$)	28,5%	36,4%
Siarczanu sodu (Na_2SO_4) . .	1,7%	0,8%
Octanu wapnia	13,5%	13,0%
Mleczanu wapnia (i potasu) . .	56,3%	49,7%
	100,0%	100,0%.

4. Przyczyny powstawania osadów.

Wykryty skład osadu, pozwalający na przypuszczenie, iż w wodzie z kotłów parowych zawarta była, stale czy przemijająco, pewna ilość *chlorku sodu* oraz *octanu i mleczanu wapnia*, prowadził do następujących hipotez co do przyczyn powstawania osadów:

1) Wymienione sole trafiać mogły do kotłów wraz z wodą zimną zasilającą, bezpośrednio czerpaną z rzeki czy stawu.

2) Jony $Na^{\cdot}$ (i $Ca^{\cdot\cdot}$) trafić mogły do kotła przez dodawanie do wody w kotłach Na_2CO_3 (sody) lub $Ca(OH)_2$ (mleka wapiennego) w celu

zobojętnienia kwasowości wody; kwas mlekowy i octowy wytworzyć się mogły z rozkładu cukru, trafiającego do kotłów z gorącą wodą zasilającą; trudniej było wytłumaczyć obecność jonów *Cl'*, trzeba było zrobić przypuszczenie, iż w czasie wygotowywania wyparki z kwasem solnym kwas ten dostał się do wody zasilającej; kwasy, powstające z rozkładu cukru i kwas solny zostały zobojętnione w kotle sodą i wapnem.

3) Można było wreszcie zrobić przypuszczenie, iż kotły parowe przed kampanją były czyszczone, w celu usunięcia kamienia kotłowego, fermentującym melasem (kwasy organiczne), sodą i kwasem solnym, poczem nie były dostatecznie przepłókane; nie było wykluczone stosowanie jakichś „preparatów", zapobiegających jakoby tworzeniu się kamienia lub usuwających już utworzony.

Z tych trzech koncepcyj — ostatnia (środki do oczyszczania kotła od kamienia) upadła, gdyż obie cukrownie odpowiedziały, że żadnych środków do chemicznego oczyszczania kotła ani do usuwania kamienia kotłowego nie stosowały.

W sprawie poszczególnych punktów koncepcji drugiej (dodawanie sody i wapna do kotła, cukier w wodzie kotłowej, kwas solny od wygotowywania wyparki) cukrownia I odpowiedziała, że „cukier do kotłów nie dostawał się, ale ponieważ pokazały się ślady w zbiorniku wód zasilających, więc dodawano sody w bardzo małej ilości, wyparka w czasie kampanji wygotowywana nie była"; cukrownia II odpowiedziała, że „w czasie kampanji cukru w wodzie zasilającej nie zauważono, woda przez cały czas kampanji była alkaliczna i dlatego sody do kotłów wcale nie dodawano".

Po tych odpowiedziach koncepcja druga stała się także bardzo mało prawdopodobna.

Pozostała do szczegółowego sprawdzenia koncepcja pierwsza, t. j. przypuszczenie, że kotły w cukrowni zasilano czasowo wodą zimną z rzeki i że woda ta zawierała chlorek sodu oraz octan i mleczan wapnia lub inne związki organiczne, z których kwasy te mogły się w kotle wytworzyć.

W celu sprawdzenia tego przypuszczenia wykonaliśmy *analizy wody* z rzeczek, z których cukrownie pobierały wodę zimną. Obydwie cukrownie wyjaśniły, że wodę zimną czasowo, na początku kampanji i w czasie kampanji, stosowały do zasilania kotłów parowych.

W wodzie rzecznej cukrowni I oznaczono tylko:

jony chloru (Cl')	35,2 *mg*	w. litrze wody
„ kwasu siarkowego (SO_4'')	68,5 *mg*	„
oraz suchą pozostałość	557,0 *mg*	„

Dla wody rzecznej z cukrowni II wykonano szczegółową analizę, prócz tego przeanalizowano próbki wody pobranej z kotła: wkrótce po ukończeniu kampanji z kranika spustowego przy wodowskazie na górnym walczaku (woda z kotła, *a*) i w jakiś czas później z dolnego błotnika (woda z kotła, *b*). Oto wyniki tych analiz, wykonanych przez p. inż. J. Zaleskiego:

Wody z cukrowni II

Zawartość w litrze wody.

Rodzaj oznaczenia	Woda z rzeczki	Woda z kotła *a*	Woda z kotła *b*
	w	gramach	
Pozostałości suchej po odparowaniu	0,421	19,649	30,332
Osadu po wyprażeniu pozostałości	0,303	14,005	20,861
Strata przy prażeniu (substancja organiczna)	0,118	5,644	9,471
Utlenialność $KMnO_4$	0,021	5,394	10,311
SiO_2	0,004	0,035	0,007
$Ca^{\cdot\cdot}$	0,073	1,685	2,247
$Mg^{\cdot\cdot}$	0,019	0,031	0,023
$Na^{\cdot}$	0,025	3,641	5,932
SO_4''	0,024	0,985	0,105
Cl'	0,056	5,571	9,140
N organiczny	0,003	0,014	0,021
pH	7,9	8,4	8,3

Analizy wody z rzeczek przekonały nas, iż wody te zawierają nienormalnie wysoką zawartość jonów chloru (Cl') i jonów kwasu siarkowego (SO_4''). Bardziej szczegółowa analiza wody z cukrowni II wykazała też obecność dość znacznej ilości jonów $Na^{\cdot}$, woda tej cukrowni zawierała ok. 38 *mg* $NaCl$ w litrze. Prócz tego analiza wody z cukrowni II wykazała nienormalnie wysoką zawartość substancji organicznej (118 *mg* w litrze), wskazującą na dość znaczny stopień zanieczyszczenia tej wody wodami ściekowemi fabrycznemi lub miejskiemi.

Analizy wody z kotła potwierdziły przypuszczenie, iż kocioł był czasowo zasilany wodą z rzeczki, albowiem woda z kotła zawiera te same dobrze rozpuszczalne w wodzie składniki, jak $Na^{\cdot}$, Cl', substancje organiczne, co i woda z rzeczki, lecz w stężeniu ok. 100 — 150 razy większem. Ze stosunku stężeń wskazanych składników w wodzie z kotła i w wodzie z rzeczki wolno wnioskować, iż do kotła trafiła przez cały czas kampanji ilość wody, wynosząca ok. 100-krotnej pojemności wodnej kotła. Ponieważ jest to kocioł wodnorurkowy o małej pojemności wody i wysokiej odparowalności, więc zasilanie takiego kotła wodą z rzeki, choćby w przeciągu paru dni w ciągu kampanji, może już doprowadzić wodę w kotle do 100-krotnego stężenia.

Co do źródła, które wywołuje zanieczyszczenie wody w rzece chlorkiem sodu i związkami organicznemi, to bez ścisłego zbadania sprawy na miejscu trudno jest dać ostateczną odpowiedź. Zarówno chlorek sodu jak związki organiczne mogłyby trafić do rzeczki z wód ściekowych położonego w górze rzeczki miasteczka ewentualnie z wód ściekowych osady fabrycznej.

Z korespondencji jednak, przeprowadzonej z Dyrekcją fabryki, bardziej prawdopodobnem wydaje się zanieczyszczenie wody w rzece przez odchodzące z terenu fabryki zaskórne i powierzchniowe wody, zanieczyszczone odpadkami fabrycznemi (starem błotem defekacyjnem, resztkami przefermentowanego melasu i t. p.).

Co do chlorku sodu, to wolno mniemać, że jest on stałym składnikiem wody w rzece, która bierze początek i przepływa przez tereny, położone w pobliżu kopalni soli.

Przytoczone analizy wody z dwóch rzeczek, zaopatrujących cukrownie w wodę „czystą", raz jeszcze przekonać nas mogą, iż owe t. zw. „czyste" wody często nie zasługują na tę nazwę i że cukrownie niekiedy same wobec siebie grzeszą zanieczyszczaniem wody, którą biorą do fabryki, jako czystą. Łatwo zrozumieć, iż wprowadzenie do soku w baterji dyfuzyjnej wody o większej zawartości zanieczyszczeń, rozpuszczalnych w soku i nie strącających się przez procesy defekacji i saturacji (a do takich należy np. chlorek sodu i sole kwasu octowego i mlekowego), zwiększa ilość melasu i stratę cukru. Woda z rzeczki w cukrowni II zawiera prawdopodobnie ok. 200 *mg* w litrze czyli około 0,02% „niecukrów melasotwórczych", co przy wejściu do soku ok. 100% tej wody, licząc na buraki, zwiększy stratę cukru w melasie o 0,03% cukru na buraki; więc np. w cukrowni, przerabiającej na dobę po 15 000 *q* buraków, przez 100 dni kampanji strata cukru wyniesie 450 worków. A są cukrownie, które według posiadanych przez nas wiadomości wprowadzają do baterji dyfuzyjnej, jako „czystą", wodę o znacznie jeszcze większej zawartości „melasotworów", niż cukrownia II.

Wszystkie cukrownie winny, zdaniem naszem, w dobrze zrozumianym interesie własnym, zwrócić baczną uwagę na *skład chemiczny wody* używanej na *dyfuzji* i przez racjonalną gospodarkę wodami brudnemi i czystemi zapewnić sobie dostateczną ilość wody rzeczywiście czystej przynajmniej na potrzeby baterji dyfuzyjnej.

Co dotyczy *szkody* czy *niebezpieczeństwa*, jakie mogłoby przedstawiać wprowadzenie do kotłów parowych wody, zanieczyszczonej chlorkiem sodu i związkami organicznemi, to póki stężenie tych związków nie przekroczy pewnej granicy, nie przedstawiają one niebezpieczeństwa dla materjału kotła, jeżeli tylko woda w kotle znajduje się pod stałą kontrolą i posiada odczyn alkaliczny na fenoloftaleinę, a w razie potrzeby, przy zaniku alkaliczności, dodawana jest zaraz odpowiednia ilość sody. Gdyby woda w kotle przez dłuższy czas posiadała odczyn kwaśny, to oczywiście nastąpiłaby korozja żelaza, szczególniej szybko w kotłach wysokoprężnych.

Z drugiej strony tworzenie się osadów, podobnych do opisanych w niniejszej pracy, może się stać *przykre* i *kłopotliwe* przez zarastanie osadem kurków wodowskazowych, wentyli spustowych, rynienki rozdzielającej wodę zasilającą i t. p. Dołącza się do tego trudność uszczelnienia armatury kotłowej i pokrywek rurek wodnych; według wiadomości, podanych nam przez cukrownię II, zwykłe szczeliwa azbestowe lub klingerytowe przepuszczają wodę; jest to zapewne przedewszystkiem skutek wysokiego ciśnienia w kotle (20 atm.), ale może być spotęgowane przez chemiczne oddziaływanie składników wody i przez mechaniczne uszkadzanie porowatego szczeliwa.

Kończąc, prosimy jak zawsze, Kolegów, o nadsyłanie do Centralnego Laboratorjum różnych „niezwykłych" osadów, których zbadanie doprowadza często do wyników, ciekawych pod względem technologicznym, jak to widać choćby z pracy niniejszej.

STRESZCZENIE.

W pracy niniejszej podano wyniki badania dwóch niezwykłych osadów, tworzących się z wysączyn wody kotłowej na uszczelnieniach kotłów wodnorurkowych wysokoprężnych, poniżej zwierciadła wody. Osady zawierały: ok. 30—40% chlorku sodu, ok. 13% octanu wapnia i ok. 50—55% mleczanu wapnia. Przyczyną powstawania osadów było czasowe zasilanie kotłów wodą z rzeczki, zawierającą chlorek sodu i zanieczyszczoną odpływami fabrycznemi.

Professeur K. SMOLEŃSKI et Ingénieur W. REICHER.

Des dépôts singuliers formés à partir des égouts des chaudières à vapeur.

Résumé.

On présente les résultats des analyses de deux dépôts singuliers qui s'étaient formés pendant l'égouttement de l'eau sur les étanches des chaudières tubulaires à haute pression au-dessous du miroir de l'eau. Les dépôts contenaient près de 30 — 40% de chlorure de sodium, 13% d'acétate de calcium et 50—55% de lactate de calcium. La cause de la formation des dépôts était l'alimentation temporaire des chaudières à vapeur avec de l'eau de rivière contenant du chlorure de sodium et rendue impure par les eaux résiduaires de la sucrerie.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Czerwiec 1930 r.

LIV

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Nowe metody i przyrządy do kontroli fabrykacji w cukrowniach i rafinerjach.*)

Uważając za jeden z głównych swoich obowiązków podniesienie poziomu kontroli fabrykacji w cukrowniach polskich, nie szczędziliśmy w latach 1929—1931 wysiłków w tym kierunku.

„Przepisy do kontroli fabrykacji w cukrowniach i rafinerjach", wydane przez nas drukiem w 1926 r., w okresie sprawozdawczym weszły w krew i nerwy laboratorjów fabrycznych, o czem wielokrotnie mieliśmy sposobność przekonać się osobiście, zwiedzając cukrownie, konferując z pp. chemikami i obserwując ich pracę. Cukrownictwo polskie dziś może bardziej, niż jakiekolwiek inne, korzysta w całości swej z jednolitych sposobów i metod kontroli, ku największemu swemu, jak sądzimy, pożytkowi.

Chemja cukrownicza robi dziś tak szybkie postępy, że przez te pięć lat, jakie upłynęły od wydania przepisów, niektóre ich części już zdążyły się przestarzeć i wymagają „nowelizacji".

Ulegając życzeniom, wypowiedzianym ze strony wybitnych przedstawicieli techniki cukrowniczej, zdecydowaliśmy się w najbliższej przyszłości rozpocząć przygotowanie do druku „Podręcznika do rozbiorów chemicznych w cukrowniach i rafinerjach". W książce tej uwzględnimy w dostatecznej mierze nowe metody badania produktów cukrowniczych.

Nie zaniedbując propagowania dawniejszych metod kontroli, w prawidłowem ich ujęciu i wykonaniu, poświęciliśmy w ostatnich kilku latach główną uwagę nowym—przeważnie fizyko-chemicznym — metodom i przyrządom do kontroli fabrykacji. Metody te, w porównaniu z dawniejszemi, bądź pozwalają na szybsze wykonanie kontroli, bądź na osiągnięcie większej dokładności pomiaru, bądź wreszcie, co najważniejsze,

*) Gaz. Cukr., **69**, 1931 r., str. 494.

pozwalają na dalsze pogłębienie kontroli i ścisłą objektywną ocenę wyników roboty fabrycznej tam, gdzie dotychczas panowała subjektywna ocena „na oko".

Zabiegając o wprowadzenie tych metod do cukrownictwa polskiego, dajemy cukrownikom polskim do ręki pewne walory, które im ułatwią konkurencję z cukrownictwem innych krajów.

Praca nasza w tym kierunku płynie kilku drogami. Śledząc pilnie za postępami chemji cukrowniczej i ogólnej, staramy się przedewszystkiem nowe metody kontroli i badania wprowadzić w obieg prac Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego i Zakładu Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej. Zapoznawszy się bliżej z nową metodą i przyrządami, służącemi do jej wykonania, ewentualnie po przepracowaniu i uzupełnieniu metody, o ile uznamy ją za wartościową, wprowadzamy ją zaraz do praktyki wykonania naszych badań, bądź to technologicznych fabrycznych, bądź to naukowo-laboratoryjnych. Przez ogłaszanie drukiem wyników tych badań, a także przez odczyty, wygłaszane na posiedzeniach dyrektorów i na Zjazdach Cukrowniczych, zwracamy uwagę polskich chemików i techników cukrowniczych na korzyści, płynące z nowych metod. Przy wykonywaniu badań na miejscu w cukrowniach, korzystamy z nowych metod i przyrządów, starając się zwrócić na nie uwagę pp. dyrektorów i chemików i chętnie udzielając wszelkich potrzebnych informacyj. W wykładach, wygłaszanych na „Kursach dla techników cukrowniczych", nie zaniedbujemy sposobności do podkreślenia korzyści, płynących z nowych metod i sposobów; urządzamy też wystawy nowych przyrządów, dołączając do nich odpowiednią pogawędkę. Umieszczamy w Gaz. Cukr. artykuły, poświęcone specjalnie opisowi nowych metod i przyrządów. Chętnie przyjmujemy do C.L.C. chemików, pracujących już w cukrownictwie, na „praktykę" paro-tygodniową, zapoznającą ich z nowemi metodami. Z praktyki takiej korzystało już kilku chemików. Bardzo często udzielamy porad chemikom cukrowniczym w sprawie nowych metod i przyrządów, pośrednicząc w razie potrzeby w nabyciu odpowiedniego przyrządu.

I. Oznaczanie pH.

Propagandą wprowadzenia oznaczeń *pH* w laboratorjach polskich cukrowni zajmujemy się oddawna, bo od r. 1925, i osiągnęliśmy w tej sprawie dość duże powodzenie. Podczas kiedy przed 7—8 laty cukrownicy polscy nie znali nawet pojęcia i symbolu „*pH*", a tem bardziej sposobów jego oznaczania, dziś pojęcie to stało się własnością ogółu chemików cukrowniczych, a prostsze metody oznaczania *pH* (kolorymetryczne) wprowadzone zostały w wielu cukrowniach polskich.

C. L. C. w ściślejszych swoich badaniach naukowych stosuje do oznaczania *pH metodę potencjometryczną*, przyczem korzystało początkowo (w 1926/27 r., w badaniach nad *pH* produktów rafinerskich w rafinerji Dobrzelińskiej) z zestawienia aparatów, wypożyczonego od Zakładu Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej. Od kilku lat C. L. C. posiada własny zespół aparatów z precyzyjnym potencjometrem firmy Cambridge[1]).

Do ciekawszych badań naszych, wykonanych z tym potencjometrem, należą: oznaczenie *pH* kilkuset soków z cukrowni polskich w cza-

[1]) W niedalekiej przyszłości postaramy się dać w Gaz. Cukr. opis stosowanej przez nas metody i potencjometru.

sie kampanji 1929/30 i 30/31 r. oraz badania nad zależnością *pH* od alkaliczności przy saturowaniu soków[1]).

Do oznaczeń mniej dokładnych stosujemy *metodę kolorymetryczną*, korzystając z barwnych tablic, sporządzonych przez dr. F. Tödt'a[2]). Przed kilku laty nabyliśmy amerykański *komparator* La Motte'a, w którym barwa badanego roztworu, po dodaniu odpowiedniego wskaźnika, porównywana jest w przechodzącem świetle z sumaryczną barwą: typowych roztworów wskaźników o znanem *pH* i badanego roztworu bez wskaźnika. Zastosowanie komparatora pozwala osiągnąć większą dokładność pomiaru, wynoszącą 0,1 do 0,2 *pH*.

W ostatnim roku nabyliśmy komparator firmy Hellige, w którym porównuje się barwę wskaźnika w badanym roztworze z barwą szkiełek wzorcowych. Komparator ten, o ile jest dobrze zeskalowany, może być polecany cukrowniom[3]), jako przyrząd tani i prosty w użyciu.

Wypróbowane też przez nas zostały wielokrotnie nowe *„papierki saturacyjne"* (w rodzaju rozpowszechnianych przez firmę Ströhlein) i opracowany sposób ich przyrządzania. Polecamy trzy rodzaje papierków: na I saturację (Tymoloftaleinowe), przy alkaliczności 0,06—0,08 z bezbarwnych stają się niebieskiemi; na II saturację (z Błękitem Tymolowym), przy alkaliczności ok. 0,01 z ciemnoniebieskich stają się jasnoniebieskiemi; na III saturację (z Czerwienią Krezolową) — przy alkaliczności ok. 0,005 stają się z amarantowych jasnoróżowemi.

W okresie sprawozdawczym został też przez nas wypróbowany „Przyrząd do automatycznej i ciągłej kontroli saturacyj według patentu F. Kraus'a"[4]); przyrząd oparty jest na zmianie zabarwienia pewnych wskaźników przy odpowiedniem dla danej saturacji *pH*. W tymże czasie ogłoszono artykuł, tłumaczący „Co to jest *pH*?"[5]).

C. L. C. w okresie sprawozdawczym udzieliło kilkunastu cukrowniom informacyj, dotyczących przyrządów do oznaczania *pH* oraz nowych papierków saturacyjnych, pozatem wielokrotnie pośredniczyło przy nabywaniu przez cukrownie odpowiednich przyrządów, wskaźników i tablic.

Z nowych zastosowań oznaczania *pH*, wprowadzonych przez nas, podkreślić należy oznaczanie *pH wód czystych i brudnych* w cukrowniach. Oznaczenie *pH* pozwala często odróżnić szybko wodę zupełnie czystą od zanieczyszczonej ściekami (spadek *pH!*), niekiedy—stopień zanieczyszczenia wody lub gatunek wody (np. wody dyfuzyjne dość szybko kwaśnieją i *pH* spada do 4,5—5,0); jest też bardzo pomocne przy kontroli oczyszczania wód ściekowych, np. według metody kwaśnej i gnilnej fermentacji.

Oznaczanie *pH*, zamiast stosowanych zwykle oznaczeń alkaliczności i kwasowości, jest bardzo wskazane dla produktów rafinerskich, których *pH* waha się w granicach 7,0—8,5.

[1]) Patrz Gaz. Cukr., **69**, 1931 r., str. 391 oraz Prace niniejsze XLI.

[2]) Tablice te oraz potrzebne roztwory wskaźników można nabywać (ewent. przez nasze pośrednictwo) u firmy „Ströhlein & Co, Braunschweig".

[3]) Szczegółowy opis kolorymetrycznej metody oznaczania *pH* ukaże się wkrótce w Gaz. Cukr.

[4]) M. Werkenthin, Gaz. Cukr., **66**, 1930 r., str. 425 oraz Prace niniejsze LV.

[5]) M. Werkenthin, Gaz. Cukr., **67**, 1930 r., str. 345 oraz Prace niniejsze XLII.

2. Konduktometryczne oznaczanie popiołu.

Metoda konduktometrycznego oznaczania popiołu w cukrach surowych stosowana była przez C. L. C., poczynając od 1925 r. Korzystaliśmy przytem początkowo z przyrządu D-ra F. Tödt'a (firma „Ströhlein & Co. Braunschweig"); w przyrządzie tym, jako wskaźnik zaniku prądu, stosowany był początkowo telefon, obecnie — galwanometr. Później nabyliśmy też i wypróbowaliśmy przyrząd D-ra K. Šandery, z optycznym wskaźnikiem wyrównania siły prądu. Ostatnio wreszcie nabyliśmy od amerykańskiej firmy Leeds & Northrup (Philadelphia) przyrząd do precyzyjnego oznaczania przewodnictwa elektrycznego roztworów.

Przyrządów tych używaliśmy wielokrotnie, w różnego rodzaju badaniach naszych, do szybkiego oznaczania popiołu rozpuszczalnego w sokach i produktach cukrowniczych, poczynając od soku rzadkiego a kończąc na melasie. Na zasadzie wieloletniego doświadczenia możemy polecić cukrowniom naszym wprowadzenie konduktometrycznego oznaczania popiołu do stałej kontroli: stopnia oczyszczenia soków, roboty produktowni, jakości klarówek etc.

Przepracowawszy wspólnie z p. inż. T. Pietrzykowskim metodę konduktometryczną do oznaczania popiołu w produktach najwyższej czystości, stosowaliśmy ją wielokrotnie do oceny jakości cukrów białych i wyższych produktów rafinerskich. Metoda ta znakomicie nadaje się, zdaniem naszem, do kontroli w rafinerjach. Dla przykładu przytaczamy wyniki niektórych oznaczeń, wykonanych w rafinerji *D*:

Rafinada z głów	— 0,003—0,005%	popiołu (rozpuszczaln.)
Kryształ rafinowany	— 0,007—0,009%	
Ulep rafinadowy niecedzony .	— 0,040%	
Ulep rafinadowy po filtracji .	— 0,030%	
Ulep zabiałowy	— 0,010%	
Ulep kostkowy	— 0,100%	i t. d.

Poza tem stosowaliśmy konduktometryczną metodę do oznaczania substancji mineralnej przy analizach wód. Ostatnio próbujemy dostosować konduktometryczne oznaczanie popiołu do oceny jakości (czystości) soku buraczanego przy selekcji buraków.

Pewna liczba cukrowni nabyła przyrządy do konduktometrycznego oznaczania popiołu.

3. Oznaczanie zabarwienia i mętności produktów cukrowniczych.

Dzięki pracom inż. Br. Nowakowskiego, dotyczącym wzrostu zabarwienia przy zagęszczaniu soków w wyparce, kolorymetr Stammer'a stał się przyrządem, który znaleźć można w coraz to większej liczbie cukrowni polskich.

Systematyczne, na każdej zmianie, oznaczanie zabarwienia soku rzadkiego i soku gęstego (obydwóch w przeliczeniu na 100°Bx) uważamy za niezbędne dla każdej cukrowni, dbającej o prawdziwą białość produkowanego cukru. Należałoby tu jeszcze dodać systematyczne oznaczanie zabarwienia klarówek, które aż nadto często są główną przyczyną, nienormalnie podwyższającą zabarwienie cukrzyc I rzutu.

Do zwykłych codziennych oznaczeń zabarwienia soków w cukrowniach wystarcza barwomierz Stammer'a[1]), który przy umiejętnem użyciu daje dość dokładne rezultaty.

[1]) Zwracamy uwagę pp. chemików cukrowniczych na parokrotnie już przez nas wykrytą znaczną „nienormalność" normalnych szkiełek Stammer'a, posiadanych przez niektóre cukrownie. Szkiełka należy nadsyłać do kontroli do C. L. C

Przy stosowaniu natomiast barwomierza Stammer'a do oznaczania zabarwienia produktów o bardzo niskiem zabarwieniu, np. poniżej 2° St., a szczególniej poniżej 1,0° St., a więc przy oznaczaniu zabarwienia cukrów białych i wyższych produktów rafinerskich, oznaczenie Stammer'em staje się mocno niepewnem. Trudność wykonania dokładnego oznaczenia wynika z kilku źródeł. Już sama nikłość zabarwienia utrudnia oznaczenie. Bardziej jeszcze przeszkadza często występująca niezgodność odcienia zabarwienia badanego roztworu i szkiełka. Największą jednak przeszkodą jest stale towarzysząca roztworom produktów, o których tu mowa (za wyjątkiem ulepów odcedzonych przez węgiel kostny lub przez węgle aktywowane), mniejsza lub większa *mętność*. Dotyczy to przedewszystkiem roztworów (np. 50%-owych) cukrów białych. Pomimo odsączenia przez dobry sączek z bibuły, roztwory zwykłych cukrów białych prawie zawsze są nieco mętne (opalizują). Przy porównywaniu takiego roztworu ze szkiełkiem Stammer'a zauważa się zupełnie różne ich zabarwienie: roztwór ma odcień szary, co czyni nastawienie skali wysoce problematycznem. Prócz tego oznaczone w ten sposób zabarwienie daje sumę: rzeczywistego zabarwienia roztworu (przez ciała barwne, znajdujące się w roztworze) oraz mętności roztworu.

Ażeby umożliwić oznaczenie dla cukrów białych rzeczywistego zabarwienia, wprowadziliśmy uprzednie cedzenie roztworu cukru przez t. zw. membranowe sączki („grube"), które zatrzymują nawet bardzo subtelne męty; zabarwienie odcedzonego roztworu może być wykonane już dość dokładnie w zwykłym barwomierzu Stammer'a. Dla bardzo nikłych zabarwień stosujemy kolorymetr typu Duboscque'a, o dwóch cylindrach, z których w jednym znajduje się wzorcowy roztwór, np. cukru białego o znanem zabarwieniu (np. 2° St.), a w drugiem — badany roztwór o b. niskiem zabarwieniu; roztwór wzorcowy doprowadzamy do poziomu, przy którym zabarwienia w obydwu cylindrach są wyrównane, poczem ze stosunku wysokości warstw roztworów w obydwu cylindrach obliczamy zabarwienie badanego roztworu.

Oznaczamy też stopień mętności danego roztworu, stosując oddawna już znany przyrząd, zwany diafanometrem König'a. W przyrządzie tym porównywuje się mętność danego roztworu z mętnością wzorcowych szkiełek. Pomimo że przyrząd ten daje tylko empiryczne wyniki, zależne przytem od stopnia zabarwienia produktu, może on przy kontroli fabrykacji oddać dobre usługi, np. do oznaczania mętności soku gęstego lub ulepu rafinadowego przed filtrami kostnemi.

Możność całkiem dokładnego oznaczenia zarówno stopnia zabarwienia, nawet bardzo słabo zabarwionych roztworów, jakoteż odcienia zabarwienia, a z drugiej strony stopnia mętności roztworu, daje zastosowanie spektrofotometru, np. posiadanego przez nas spektrofotometru Fr. Hoffmann.

W celu oddzielnego oznaczenia mętności i zabarwienia wykonywamy w spektrofotometrze dwa pomiary: dla roztworu niecedzonego i dla roztworu, odcedzonego przez membranowy sączek. Otrzymane wyniki pomiarów wykreślamy — zawsze w jednakowej skali — na jednym wykresie w postaci dwóch krzywych (przed cedzeniem i po odcedzeniu) w układzie: długość fali świetlnej w *mμ*, spółczynniki gaszenia światła na 100 s.s./100 *cm*³, poczem w ten lub inny sposób oznaczamy powierzchnie: a) zawartą między dwiema krzywemi (odpowiada ona mętności roztworu) i b) między dolną krzywą (roztwór odcedzony) i osią odciętych; ta ostatnia odpowiada

zabarwieniu roztworu. Korzystamy przytem z pomocniczego wykresu, na którym w tej samej skali mamy wykreśloną krzywą spółczynników gaszenia dla normalnego szkiełka Stammer'a i oznaczoną odpowiednią powierzchnię. Powierzchnie mogą być oznaczone np. przez planimetrowanie, ważenie po wycięciu, obliczenie z trapezów.

Do oceny odcienia zabarwienia służy porównanie kształtu krzywych spółczynników gaszenia, ewentualnie wyliczenie wielkości stosunków spółczynników gaszenia dla fal świetlnych różnej długości, np. dla fali 480 *mμ* i 600 *mμ*, t. j. dla zabarwienia żółtego i niebieskiego.

Do ciekawszych badań, wykonanych przez nas w ostatnich latach, w zakresie oznaczania zabarwień produktów cukrowniczych, należy zaliczyć:

Oznaczenie zabarwienia soków po I i po ostatniej saturacji dla wszystkich prawie cukrowni polskich w czasie kampanij 1929/30 i 1930/31 r., a także zabarwienia klarówek, dodawanych do soków. Znaleźliśmy wtedy, jako przeciętne dla cukrowni polskich, następujące zabarwienia, liczone na 100°Bx:

	29/30 r.	30/31 r.
Sok I saturacji . . .	8,1° St.;	7,5° St.
Sok rzadki	13,8° „ ;	13,7° „
Klarówka	52,6° „ ;	44,3° „.

Dla poszczególnych cukrowni znaleziono dość znaczne wahania zabarwienia dla soków i bardzo znaczne dla klarówek, świadczące o różnych defektach oczyszczania soków w niektórych cukrowniach. Na zasadzie tych badań ośmieliliśmy się zaproponować pewne normy dla zabarwienia soków.

Na zasadzie licznych, w ostatnich latach wykonanych, pomiarów zabarwienia produktów cukrowniczych zestawiliśmy tabelkę zabarwień, przeliczonych na 100 niecukrów. Z zestawienia tego wynika, że z 1000 jednostek zabarwienia, zawartych w końcowym produkcie (melasie) zaledwie 200 czyli 20% pochodzi z soku rzadkiego; drugie tyle — czyli znów 20% wytworzone zostaje w wyparce; główna część — ok. 60% — powstaje przy kilkakrotnem gotowaniu cukrzyc, szczególniej przy gotowaniu cukrzyc ostatniego rzutu.

Następną, poważną pracą, dotyczącą zabarwienia produktów cukrowniczych, było wykonane przez nas wspólnie z p. inż. A. Brodowskim badanie naukowe koloidów melasu. Jak już o tem pisaliśmy, znaczna część otrzymanych i zbadanych koloidów, a przedewszystkiem koloidy nieodwracalne, są ciałami bardzo intensywnie zabarwionemi, i od nich zależy zabarwienie melasu i wogóle produktów cukrowniczych. Koloidy nieodwracalne, przedstawiające związki organiczne zawierające znaczną ilość azotu i posiadające charakter kwasowy, a obecne w produktach cukrowniczych w postaci rozpuszczalnych w wodzie soli potasowych, — posiadają zabarwienie, wynoszące ok. 65 000° St. na 100° Bx.

Zastosowanie spektrofotometru jakoteż diafanometru König'a oraz cedzenia przez sączki membranowe zostało przez nas wykorzystane na większą skalę przy badaniu polskich cukrów białych. Osiągnięte wyniki zostały opisane w pracy p. t. „Charakterystyka i ocena polskich cukrów białych"[1]).

Duże usługi oddała nam spektrofotometryczna metoda oznaczania zabarwienia i mętności przy badaniach naszych nad zastosowaniem ce-

[1]) Nr. XXIII niniejszych Prac.

itów („Hyflo") do cedzenia ulepów rafinadowych, przy ocenie cukrów białych, otrzymywanych przy różnych metodach oczyszczania soków i t. p.

Ostatnio wspólnie z p. inż. A. Młynarskim wykonaliśmy oznaczenia zabarwienia kilkudziesięciu polskich melasów: z jednej strony barwomierzem Stammer'a, z drugiej zaś — metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem sączków membranowych. Zbadaliśmy też metodą spektrofotometryczną krzywe zabarwienia roztworów melasu przy stopniowem odbarwianiu ich węglami aktywowanemi.

A. Szymański ogłosił w r. 1930 pracę p. t. „O zabarwieniu i napięciu powierzchniowem kryształów konsumcyjnych"[1], w której na zasadzie zbadania większej liczby zwykłych kryształów białych wykazuje, że lepsze kryształy charakteryzuje wyższe napięcie powierzchniowe i niższe zabarwienie. Do oznaczenia zabarwień stosowany był spektrofotometr.

Zastosowanie sączków membranowych przy oznaczaniu zabarwienia cukrów białych i produktów rafinerskich weszło do praktyki kilku polskich cukrowni i rafineryj.

4. Oznaczanie napięcia powierzchniowego.

W okresie lat 1928 — 1931 wykonany został przez nas liczny szereg prac, dotyczących napięcia powierzchniowego roztworów chemicznie czystej sacharozy i wpływu na nie pewnych niecukrów; roztworów cukrów białych, — substancyj pektynowych, — koloidów wyodrębnionych z melasu i t. p. Do oznaczeń tych stosujemy stale tensiometr du Noüy. Dzięki pracom p. Al. Szymańskiego udowodnione zostały korzyści, wypływające z oznaczeń napięcia powierzchniowego—dla oceny wartości wyższych produktów rafinerskich. Zbadano wpływ działania węgli aktywowanych, a także cedzenia przez „celity"—na podwyższenie napięcia powierzchniowego produktów cukrowniczych.

5. Inne przyrządy do kontroli w cukrowniach.

W badaniach naszych nad przerobem produktów posługujemy się stale do oceny wartości cukrów surowych (i wogóle mączek żółtych) metodą Berlińskiego Instytutu i wirówką „Ecco". Metodę tę i wirówkę polecamy uwadze przedewszystkiem cukrowni, produkujących cukier surowy, ale cukrownie, produkujące cukier biały, również z wirówki tej osiągnąć mogą korzyści przy oznaczaniu wydajności cukrzyc, przy ocenie wartości mączek i t. d.

W badaniach nad gotowaniem cukrzyc duże usługi świadczy nam refraktometr fabryczny Zeiss'a.

STRESZCZENIE.

Opisane są nowe metody i przyrządy, wypróbowane w ostatnich latach przez C. L. C., ewentualnie wprowadzone do laboratorjów fabrycznych, a służące: 1) do oznaczania *pH*, 2) do konduktometrycznego oznaczania popiołu, 3) do oznaczania zabarwienia i mętności produktów cukrowniczych, 4) do oznaczania napięcia powierzchniowego i inn.

[1]) patrz Prace niniejsze XLVII.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

Nouvelles méthodes et nouveaux appareils pour le contrôle de la fabrication dans les sucreries et dans les raffineries.

Résumé.

On décrit les nouvelles méthodes et les nouveaux appareils essayés au cours des années dernières par le Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise, éventuellement introduits dans les laboratoires des sucreries et servant à la détermination: 1. du pH, 2. des cendres solubles par la méthode conductométrique, 3. de la coloration et de la turbidité des produits de sucrerie, 4. de la tension superficielle — et nombre d'autres appareils.

LV

M. WERKENTHIN.

Przyrząd do automatycznej i ciągłej kontroli saturacyj według patentu E. Kraus'a.

Do dziś dnia warsztat cukrowniczy nie posiada prostego i taniego przyrządu do ciągłej i automatycznej kontroli alkaliczności soków saturacyjnych. Jest to w dobie obecnej, kiedy automatyczna kontrola warsztatu fabrycznego posunięta może być bardzo daleko, — dotkliwy brak w szeregu ulepszeń, prowadzących do przyśpieszenia i uproszczenia orjentacji w pracy cukrowni. Coprawda w Ameryce już są czynione próby zastosowania samoczynnych i samopiszących przyrządów do ciągłego oznaczania stężenia jonów wodorowych w sokach cukrowniczych metodą elektrometryczną[1], a w Czechosłowackim Instytucie Cukrowniczym skonstruowany został przyrząd do ciągłej kontroli procesu saturacji przez oznaczanie przewodnictwa elektrycznego soku[2], lecz są to przyrządy o nader skomplikowanej budowie, wymagające stałego nadzoru i umiejętnego obchodzenia się; co zaś dotyczy przyrządów amerykańskich, to wskazania ich jeszcze nie są pewne z powodu braku odpowiedniej dla soków cukrowniczych elektrody. Ponadto przyrządy tego rodzaju byłyby bardzo kosztowne i niedostępne dla ogółu naszych cukrowni.

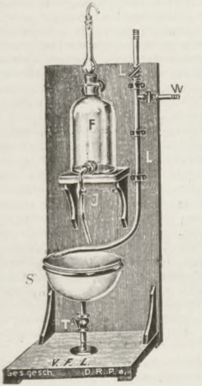
Myślą przewodnią E. Kraus'a przy konstruowaniu niżej opisanego aparatu było, widocznie, wprowadzenie do cukrowni prostego, taniego, samoczynnego przyrządu, zapomocą którego odczyn soku saturacyjnego byłby w każdej chwili wiadomy. Oznaczanie alkaliczności soków zapomocą przyrządu E. Kraus'a polega na własności niektórych związków zabarwiania się na określoną barwę, zależną od *pH* soku, do którego one są dodane. Przyrząd pokazany jest na rys. 105. Do drewnianej podstawy przymocowana jest na kółku metalowa, emaljowana, biała miseczka *S*, zaopatrzona u dołu w rurkę spustową z kranikiem *T*. Meta-

*) Gaz. Cukr., **66**, 1930 r., str. 425.

[1]) R. Balch & J. Keane. Industrial and Engineering Chemistry, 1928, XI, Sugar, **30**, 1928/29, Nr. 12, str. 534.

[2]) Vl. Staněk & K. Šandera. Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep., **53**, 1928 r., str. 129.

lowa rurka L z kranikiem u góry służy do ciągłego doprowadzania soku do miseczki. Rurka ta wygięta jest nad miseczką w ten sposób, że sok spływa do miseczki w kierunku prawie stycznym do jej obwodu i krąży w miseczce ruchem wirowym, co powoduje wymieszanie kropli wskaźnika z sokiem. Przez boczną rurkę W może być doprowadzona woda do spłókania rurki L i miseczki w razie potrzeby. Nad miseczką na póleczce umieszczona jest flaszka F, zawierająca roztwór wskaźnika. W celu zabezpieczenia wskaźnika od psucia się pod działaniem CO_2 z powietrza flaszka przymknięta jest rurką z wapnem sodowanem. Dolny tubus flaszki zamknięty jest korkiem gumowym z rurką, zwężoną na końcu i zaopatrzoną w kranik. Roztwór wskaźnika spływa przez tę rurkę do miseczki i, mieszając się z sokiem, daje tę lub inną barwę. Rurkę L należy połączyć z tem miejscem warsztatu, skąd brać można sok do oznaczania w nim pH. Kraniki: dopływowy L i spustowy T należy tak uregulować, aby poziom soku w miseczce stale był jednakowy. Przepływ soku przez przyrząd jest ciągły. Kranik na rurce wskaźnikowej winien być otwarty tylko o tyle, aby czas pomiędzy spadaniem dwóch następujących po sobie kropli wskaźnika był dostateczny do zamiany zabarwionego poprzednio soku przez sok świeży.



Rys. 105. Przyrząd Kraus'a do oznaczania pH.

Według E. Kraus'a zadaniem chemika jest odpowiednie uregulowanie kraników przyrządu oraz wskazanie majstrowi, do jakiej barwy wskaźnika należy saturować, ewent. danie majstrowi wzorców barwnych. Zadaniem zaś majstra jest odsaturowanie soku do określonej barwy wskaźnika, która bezpośrednio i ciągle widoczna jest w miseczce.

Do przyrządu dołączone są roztwory trzech wskaźników na trzy saturacje w ilościach ok. 200 — 250 cm^3, które należy rozcieńczyć wodą destylowaną do 1 litra.

Przyrząd konstruowany jest przez Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf w Berlinie[1]) i zastrzeżony jest szeregiem patentów. Cena przyrządu — 70 marek niemieckich; cena każdej dodatkowej buteleczki z roztworem wskaźnika — 2,5 mar. niem.; prócz tego dochodzą jeszcze koszty przesyłki i cła.

Na prośbę firmy Verein. Fabr. für Labor. przyrząd E. Kraus'a wypróbowany został przez Centralne Laboratorjum Cukrownicze na miejscu

---

[1]) Przyrząd może być sprowadzony przez przedstawiciela firmy Verein. Fabr. für Labor., p. Pawła Spitzberga, Warszawa, Marszałkowska 38.

oraz w dwóch cukrowniach podczas kampanji 1929 — 30 roku. Chcielibyśmy w tem miejscu wyrazić nasze serdeczne podziękowanie Dyrekcjom cukrowni, które pozwoliły nam na przeprowadzenie prób, oraz personelowi technicznemu, który nam dzielnie w tem pomagał.

Wskaźniki wypróbowane były na sokach o różnej wiadomej alkaliczności i otrzymywane barwy porównywane były z barwami, jakie dawały zwykłe wskaźniki do oznaczania *pH* — z temi samemi sokami.

Wskaźnik na I saturację, dołączony do przyrządu, nie zawiera tymoloftaleiny — wskaźnika zwykle stosowanego w postaci papierków do soków I saturacji. Jak wykazały próby, niewiadomy wskaźnik na I saturację daje z sokami o alkaliczności powyżej 0,10% *CaO* zielono-niebieską barwę; przy alkaliczności ok. 0,08 — 0,07 barwa ta staje się wyraźnie słabszą, do tych więc alkaliczności saturować można, stosując powyższy wskaźnik. Charakterystyczną i wielce ujemną cechą tego wskaźnika jest to, że krople, które trafiają do soku, przez pierwsze parę sekund pozostają bezbarwne, nawet po wymieszaniu; zielono-niebieska barwa zjawia się i wzmacnia stopniowo i tem szybciej, im sok jest bardziej alkaliczny.

Wskaźnik na II saturację. Według prób porównawczych jest to zwykły roztwór błękitu tymolowego, stosowany do oznaczania *pH*. Przepis do przygotowania roztworu błękitu tymolowego jest następujący: 0,2 *gr* suchego wskaźnika rozpuszcza się w 50 cm^3 70-procentowego alkoholu obojętnego i dopełnia się obojętną wodą destylowaną do 500 cm^3, otrzymuje się roztwór 0,04-procentowy. Wskaźnik na II saturację daje z sokiem o alkaliczności powyżej 0,04% *CaO* — ciemno-niebieską barwę, która staje się słabszą dla soku o alkaliczności ok. 0,035 — 0,025. Przy alkaliczności ok. 0,02 — 0,01 wskaźnik daje charakterystyczną szaro-niebieską barwę, która staje się niewidoczną przy alkaliczności 0,005.

Wskaźnik na III saturację. Według prób porównawczych jest to zwykły roztwór czerwieni krezolowej do oznaczania *pH*. Roztwór czerwieni krezolowej przygotowuje się w sposób następujący: 0,1 *gr* suchego wskaźnika rozpuszcza się w 50 cm^3 obojętnego 70-procentowego alkoholu i dopełnia się obojętną wodą destylowaną do 500 cm^3, otrzymuje się roztwór 0,02-procentowy. Wskaźnik na III saturację daje z sokiem o alkaliczności powyżej 0,01% *CaO* bardzo wyraźną amarantową barwę, która staje się słabszą przy alkaliczności ok. 0,01 — 0,005 i niewidoczną przy alkaliczności jeszcze niższej.

Oznaczanie alkaliczności soków na warsztacie fabrycznym zapomocą wskaźników powyższych może być trudnem na początku, póki oko się nie przyzwyczai do chwytania odpowiedniej barwy; po pewnym czasie oznaczenie to staje się łatwiejszem i pewniejszem. Barwę, którą daje wskaźnik z sokiem, określa się znacznie trudniej i z mniejszą dokładnością dla soków mętnych (z kotła I saturacji) oraz dla soków mocniej zabarwionych (sok II saturacji z klarówką, sok ½-gęsty i t. d.). Dobre oświetlenie przyrządu jest koniecznem. Barwa wskaźnika lepiej daje się rozpoznać przy niższej warstwie soku w miseczce *S*.

Wzorce barw wskaźnika, do których należy saturować, ułatwiłyby w znacznym stopniu orjentację, o ile byłyby to wzorce płynne; przytem winnyby one być przygotowane na soku o takiej samej mętności i o takiem samem zabarwieniu, jakie posiada sok badany; jednakże nie zawsze jest to wykonalne, pozatem wzorce takie byłyby bardzo nietrwałe.

Rozchód wskaźnika przy ciągłem działaniu przyrządu jest znaczny: ok. 4 kropli na minutę, czyli na jedną saturację ok. 25 — 30 litrów na

kampanję, t. j. koszty wskaźników dla dwóch saturacyj przy sprowadzeniu ich od firmy Verein. Fabr. für Labor. wyniosłyby do ok. 130—150 marek niem. Błękit tymolowy na II saturację i czerwień krezolowa na III saturację mogą być sprowadzone po cenach znacznie niższych od firmy E. Merck w Darmstadcie w ampułkach, zawierających po 1 *gr* wskaźnika: 1 *gr* błękitu tymolowego kosztuje 75 fenigów i wystarcza na 2,5 litra roztworu, 1 *gr* czerwieni krezolowej kosztuje 55 fenigów i wystarcza na 5 litrów roztworu. Do kosztów powyższych doszłyby koszty przesyłki wskaźników oraz cena alkoholu.

Co dotyczy samego przyrządu, to w wykonaniu firmy Verein. Fabr. für Labor. szklany kranik wskaźnikowy jest bardzo delikatny i trudny do uregulowania, najlżejsze uchylenie kranika powoduje znaczną zmianę w szybkości spływania wskaźnika, przypadkowe potrącenie kranika lub pozostawienie go otwartym przez zapomnienie — pociąga za sobą bezcelowy jego rozchód. Podczas przerw w robocie kranik wskaźnikowy winien być zamknięty; ponowne otwarcie i uregulowanie kranika wymagałoby za każdym razem sporo czasu i cierpliwości. Dla dobrego wymieszania kropli wskaźnika z sokiem, przy ścisłe automatycznem działaniu przyrządu, krople wskaźnika winny spadać do soku w miejscu, gdzie sok wypływa z rurki sokowej do miseczki. W wykonaniu firmy Verein. Fabr. für Labor. rurka wskaźnikowa jest tak urządzona, że krople wskaźnika spadają w miejscu przesuniętem o jakie 270° od wlotu soku po drodze jego krążenia, t. j. tam gdzie sok już nie posiada swej szybkości pierwotnej i już nie może nelężycie wymieszać kropli.

Ze względów powyższych, a zwłaszcza ze względu na zaoszczędzenie wskaźnika i na możność zmniejszenia dozoru nad przyrządem, proponowalibyśmy następujący sposób pracy z przyrządem: kraniki sokowe, których dokładne uregulowanie jest dosyć kłopotliwe i wymaga stałego i równomiernego dopływu soku, winny być otwarte bez precyzyjnego ich uregulowania, dzięki czemu sok będzie stale przepływał przez przyrząd; na rurce wskaźnikowej należy dać zamiast kranika szklanego lub ściskacza śrubowego (ten ostatni już jest znacznie lepszy od kranika) — zwykły ściskacz Mohra (sprężynowy). Chcąc sprawdzić alkaliczność soku winniśmy tylko spuścić parę kropli wskaźnika do miseczki, poprostu przez naciskanie ściskacza. Taki sposób roboty jest coprawda tylko napół automatyczny i nie ciągły, lecz zato bardziej praktyczny.

Przy ciągłym przepływie alkalicznego soku kraniki sokowe *L* i *T* łatwo ulegają zacięciu i zalepieniu. Kraniki sokowe należy dobrze wysmarować i sprawdzać od czasu do czasu. Przemywanie przyrządu byłoby bardziej skutecznem przy zastosowaniu gorącej wody, którą należałoby specjalnie do tego celu przeprowadzić, oraz gdyby wodna rurka *W* przyłączona była powyżej dopływowego kranika sokowego *L*, a nie pod nim.

Miejsce, do którego przyrząd mógłby być przyłączony i w którem mógłby być ustawiony na warsztacie fabrycznym, zależy od warunków następujących: od rodzaju saturacji — ciągła czy perjodyczna, od stopnia mętności soku, od poziomu lub ciśnienia soku. Przy saturacji ciągłej przyrząd może być połączony z kotłem saturacyjnym lub z jego skrzynią przelewową. Przy saturacji perjodycznej lepiej jest przyłączyć przyrząd do ogólnej komunikacji soku odsaturowanego. Znaczna ilość osadu, którą zawiera niecedzony sok I saturacji, może w krótkim czasie zalepić kraniki przyrządu, pozatem utrudnia rozpoznanie barwy wskaźnika; kontrola alkaliczności soku I saturacji staje się łatwiejszą i pewniejszą, jeżeli przyrząd

zasilany jest sokiem cedzonym i przyłączony jest do rynny lub do przewodu po błotniarkach lub po cedzidłach mechanicznych. Dla kontroli II saturacji lub siarkowania może być puszczany do przyrządu sok niecedzony. Ze względu na warunki powyższe ustawienie samego przyrządu w widocznem i dostępnem dla personelu miejscu wymaga częstokroć dłuższego połączenia zapomocą rurki z tem miejscem warsztatu, skąd sok jest brany oraz całkowicie zależne jest od poziomu lub od ciśnienia soku w tem miejscu. Wysokość poziomu soku nad miejscem, na którem stoi przyrząd, winna być conajmniej jakie 750 *mm*.

Automatyczność i ciągłość działania, które do pewnego stopnia charakteryzują przyrząd E. Kraus'a, oraz proste i szybkie oznaczanie rzeczywistej alkaliczności — są to wielkie zalety przyrządu, których nie posiada alkalimetr Kappus'a. Sączenie próby, odmierzanie, nalewanie, mianowanie, spłókiwanie naczyń—przy zastosowaniu przyrządu Kappus'a wymagają więcej czasu i roboty ręcznej; pozatem alkaliczność, oznaczona w ten sposób, nie jest alkalicznością rzeczywistą. Przyznać jednak należy, że oznaczanie alkaliczności soków saturacyjnych zapomocą alkalimetru Kappus'a jest, z punktu widzenia samej metody, dokładniejsze i pewniejsze, a głównie — prawie zupełnie objektywne, podczas gdy oznaczanie alkaliczności zapomocą wskaźników, bez mianowania, jest rzeczą dosyć subjektywną, zwłaszcza w warunkach fabrycznych.

Zważywszy wszystkie warunki zastosowania przyrządu E. Kraus'a na warsztacie fabrycznym, przyjść można do wniosku, iż nadaje się on w słabym stopniu dla majstra na saturacji — jako bezpośrednia wskazówka dla prowadzenia saturacji, dla zmianowego zaś lub dla chemika jest to nader wygodny przyrząd kontrolny, zapomocą którego w każdej chwili sprawdzić można w sposób prosty i szybki alkaliczność soków, przechodzących przez warsztat fabryczny.

W tem miejscu zaznaczyć należy, iż sposobem niekłopotliwym na warsztacie fabrycznym, szybkim i wielce godnym zalecenia — jest stosowanie papierków wskaźnikowych dla orjentacyjnego oznaczania rzeczywistej alkaliczności soków. Na I saturację stosuje się papierki tymoloftaleinowe, na II saturację — papierki błękito-tymolowe.

STRESZCZENIE.

Autor opisuje przyrząd E. Kraus'a do oznaczania *pH* na warsztacie fabrycznym oraz wyniki własnych doświadczeń nad zastosowaniem tego przyrządu w laboratorjum i na warsztacie fabrycznym.

M. WERKENTHIN.

Appareil E. Kraus pour le contrôle automatique et continu de la carbonatation.

Résumé.

L'auteur décrit l'appareil E. Kraus pour la détermination du pH en sucrerie et les résultats de ses propres expériences sur l'application de cet appareil au laboratoire et en usine.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Kwiecień 1930 r.

LVI

M. WERKENTHIN.

Kapilarymetr D-ra Cassel'a do oznaczania napięcia powierzchniowego cieczy.*)

W ostatnich czasach powszechnie uznane zostało wielkie znaczenie napięcia powierzchniowego jako czynnika, powodującego nietylko szereg zjawisk fizycznych i fizyko-chemicznych, lecz wpływającego na przebieg wielu ważnych procesów technologicznych i fizjologicznych. Napięcie powierzchniowe jest również przyczyną wielu zjawisk, zachodzących przy fabrykacji cukru z buraka, o czem szczegółowo pisał Prof. K. Smoleński w swej pracy p. t. „Przyczynki do poznania roli koloidów w cukrownictwie buraczanem"[1]).

Zjawisko napięcia powierzchniowego może być wykorzystane w praktyce laboratoryjnej do sądzenia o względnej zawartości wielce niepożądanych substancyj koloidalnych w produktach cukrowniczych. Jak jednak wykazały badania, przeprowadzone przez Prof. K. Smoleńskiego[2]), wartość praktyczną mają pomiary napięcia powierzchniowego nie dla wszystkich, a tylko dla niektórych produktów cukrowniczych. Prof. K. Smoleński pisze: „mierzenie napięć powierzchniowych soków i produktów *w cukrowniach nie może jeszcze posiadać praktycznego znaczenia* dla kontroli fabrykacji, jedynym produktem cukrowni, do którego oceny mierzenie napięć powierzchniowych już dzisiaj z korzyścią zastosowane być może, są *cukry białe*".... i dalej „mierzenie napięć powierzchniowych *może być z korzyścią wprowadzone* do kontroli jakości produktów w *rafinerjach*". Obszerne i wielce wartościowe pomiary napięcia powierzchniowego, wykonane na warsztacie rafinerji przez Inż. A. Szymańskiego[3]), stwierdziły, iż oznaczanie napięcia powierzchniowego daje możność sądzenia o więk-

*) Gaz. Cukr., **66**, 1930 r., str. 621.

[1]) Gaz. Cukr., **59**, 1926 r., str. 1264 i dal., **60**, 1927 r., str. 196 i dal.

[2]) Prof. K. Smoleński i inż. M. Werkenthinówna. Napięcia powierzchniowe soków i produktów w cukrowniach i rafinerjach, Gaz. Cukr. **62**, 1928 r., str. 777 i dal.

[3]) Aleksander Szymański. Pomiary porównawcze napięcia powierzchniowego produktów rafinerskich. Gaz. Cukr. **64**, 1929 r., str. 573 i dal. oraz Prace niniejsze XLVI.

szym lub mniejszym skutku filtracji węglowej oraz służyć może jako kryterjum do oceny i „zróżniczkowania" kryształów białych, pod względem ich wartości rafineryjnej, i rafinady — pod względem efektu rafinacji.

Z licznych metod, które prowadzą do oznaczenia wielkości napięcia powierzchniowego, dotychczas posługiwano się u nas prawie wyłącznie metodą odrywania kółeczka od powierzchni badanej cieczy oraz odpowiednim przyrządem — tensiometrem Du Noüy[1]). W celu przekonania się czy inny przyrząd, polegający na innej metodzie, nie pozwoliłby na uproszczenie i zarazem na szersze wprowadzenie do cukrowni pomiarów napięcia powierzchniowego, wypróbowaliśmy prosty i stosunkowo niedrogi przyrząd—kapilarymetr D-ra Cassel'a. Przyrząd ten zastrzeżony jest patentem niemieckim, wyrabiany jest przez firmę Ströhlein & Co. Braunschweig; cena jego wynosi 75 marek niemieckich.

Metoda oznaczania napięcia powierzchniowego, dla której skonstruowany jest kapilarymetr, jest to metoda „ciśnienia pęcherzyków", polegająca na zasadach następujących: szklana rurka kapilarna z równo ściętym i gładko wypolerowanym końcem, tak iż ujście kapilary tworzy ostrą krawędź z płaską powierzchnią ścięcia (warunek — niezbędny dla uniknięcia wpływu kąta zwilżania), zanurzona jest do badanego płynu. Do kapilary wtłacza się powietrze (lub inny gaz obojętny) pod wiadomem ciśnieniem. Zachodzące przy tem zjawisko ma przebieg następujący: w końcu kapilary tworzy się pęcherzyk, który z początku przy mniejszych ciśnieniach w kapilarze jest płaski, następnie — przy powiększeniu się ciśnienia do pewnej granicy — staje się półkulistym, i wkońcu — przy dalszem nieznacznem powiększeniu ciśnienia w kapilarze — rośnie, staje się kulistym i odrywa się od końca kapilary, — poczem w ten sam sposób zaczyna się wytwarzanie następnego pęcherzyka. Ciśnieniu powietrza w końcu kapilary przeciwdziała od zewnątrz siła napięcia powierzchniowego cieczy, znajdującej się przed ujściem kapilary. Wielkość tej siły p wyraża się wzorem:

$$p = \frac{2\sigma}{R},$$

gdzie R — promień powierzchni pęcherzyka, σ — napięcie powierzchniowe cieczy, wielkość stała dla danej cieczy.

Przy wzrastaniu ciśnienia powietrza w kapilarze, t. j. przy przejściu pęcherzyka od postaci płaskiej do postaci półkulistej, promień krzywizny pęcherzyka R zmniejsza się i odpowiednio wzrasta siła p; równowaga jest trwałą, gdyż siła napięcia powierzchniowego może utrzymać wzrastające ciśnienie w kapilarze. W chwili, kiedy pęcherzyk jest półkulisty, promień jego powierzchni jest najmniejszy i równa się promieniowi kapilary, przeciwciśnienie powierzchni cieczy jest maksymalnem i może jeszcze zrównoważyć ciśnienie powietrza w kapilarze. Przy lekkiem powiększeniu ciśnienia w kapilarze pęcherzyk rośnie, promień jego zwiększa się, przeciwciśnienie p powierzchni płynu maleje i nie jest w stanie utrzymać ciśnienia powietrza w kapilarze, równowaga staje się nietrwałą i pęcherzyk odrywa się samoczynnie.

Jeżeli określić maksymalne ciśnienie P w rurce kapilarnej, przy którem jeszcze nie zachodzi odrywanie się pęcherzyka, t. j. przy osiągnięciu granicy równowagi trwałej, i zamiast R podstawić promień r kapilary, to napięcie powierzchniowe cieczy da się obliczyć ze wzoru

$$\sigma = \frac{Pr}{2}.$$

Przy mierzeniu ciśnienia P należy brać pod uwagę hydrostatyczne ciśnienie słupa cieczy o wysokości, równej głębokości zanurzenia końca kapilary. Ze wzoru powyższego widać, że im mniejszy jest promień kapilary, tem większe będzie P i tem dokładniej można oznaczyć napięcie powierzchniowe. Metoda „ciśnienia pęcherzyków" jest bardzo wygodną w przypadku oznaczeń porównawczych, kiedy jedna i ta sama kapilara zastosowana jest do całego szeregu cieczy.

[1]) Firma Hartmann & Braun, Frankfurt, wyrabia specjalny typ wagi sprężynowo-torsyjnej do oznaczania napięcia powierzchniowego również metodą odrywania kółeczka.

Teorja bezwzględnego oznaczania napięcia powierzchniowego metodą „ciśnienia pęcherzyków" wypracowana była przez Cantor'a, później podany był przez Schrödinger'a dokładny, lecz skomplikowany wzór dla wartości napięcia powierzchniowego, do którego, prócz wymienionych wyżej wielkości P i r, wchodzi jeszcze gęstość d cieczy:

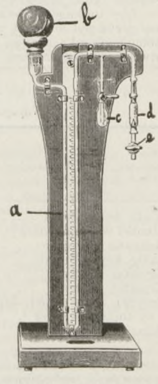
$$\gamma = \frac{r}{2} \times P\left(1 - \frac{2}{3}\frac{dr}{p} - \frac{d^2r^2}{6p^2}\right).$$

Dla wody destylowanej w 18° otrzymane były przez różnych badaczy następujące wartości napięcia powierzchniowego metodą „ciśnienia pęcherzyków":

Cantor	75,2 *dyn/cm*	Magini . .	73,7 *dyn/cm*
Forch	76,3 ,,	Jaeger . .	72,7 ,,

Pierwsze dwa pomiary wykonane były zapomocą kapilary platynowej i dały zbyt wysokie liczby, dwa ostatnie—zapomocą kapilary szklanej. Magini porównał obydwa rodzaje rurek kapilarnych i przyszedł do wniosku, że kapilary z dobrego, nierozpuszczającego się szkła są pewniejsze od platynowych z tego względu, iż koniec ich może być lepiej odszlifowany, krawędź ujścia kapilary może być ostrzejszą oraz łatwiej jest nadać wewnętrznym ściankom szklanej rurki postać prawidłowego koła w przekroju.

Kapilarymetr Dr. Cassel'a skonstruowany jest na zasadzie metody oznaczania napięcia powierzchniowego przez pomiar „ciśnienia pęcherzyków". Składa się kapilarymetr z następujących części: *a* — szklana rurka manometryczna z przesuwaną wgórę i wdół skalą, wyrażoną w dynach, *b* — gruszka gumowa, *c* — wentyl rtęciowy (zamknięcie rtęciowe), do którego się nalewa 2 — 2½ cm^3 rtęci (a nie 1 cm^3, jak wskazane jest w instrukcji firmy, dostarczającej przyrząd), *d* — oddzielne naczyńko szklane, do którego nalewana jest badana ciecz; górną, przyszlifowaną część naczyńka wstawia się do zagiętego wdół końca rurki manometrycznej; sprężynka bagnetowa wzmacnia zamknięcie i podtrzymuje naczyńko; do naczyńka wchodzi zdołu krótka rurka kapilarna, wykonana z praktycznie nierozpuszczalnego szkła jenajskiego; kapilara rozszerza się u dołu w zwykłą rurkę z kranem *e*. Przyrząd przymocowany jest do drewnianego statywu.



Rys. 106. Kapilarymetr Cassel'a.

Rurkę manometryczną napełnia się czystą wodą do kreski, przeprowadzonej na statywie; koniec rurki szczelnie zamyka się gruszką gumową.

Przed każdem oznaczeniem należy starannie przemyć naczyńko z kapilarą gorącą mieszaniną chromową, spłókać je następnie czystą wodą oraz badaną cieczą. Kranik *e* zamyka się. Do naczyńka nalewa się ciecz do kreski, przeprowadzonej o parę *mm* nad ujściem kapilary, do czego wystarcza parę cm^3 cieczy. (W wypróbowanym w C. L. C. przyrządzie kreska przeprowadzona jest o 10 *mm*, a nie o 5 *mm* nad ujściem kapilary i nalać trzeba 4 cm^3, a nie 2 cm^3 cieczy, jak podane jest w instrukcji firmy).

Naczyńko wstawia się do zagiętego końca rurki manometrycznej, szczelność zabezpiecza się sprężynką bagnetową i otwiera się kranik *e*.

Wykonanie pomiaru jest bardzo proste: przy naciśnięciu gruszki gumowej woda w prawem kolanie rurki manometrycznej podnosi się do poziomu małego, zabezpieczającego wentylika zwrotnego, znajdującego się na tem kolanie, i spręża powietrze przed sobą; powietrze wychodzi z przyrządu przez zamknięcie rtęciowe *c*. Po zwolnieniu gruszki od nacisku w prawem kolanie rurki manometrycznej powstaje próżnia; przez wentylik rtęciowy powietrze zewnętrzne wejść nie może i jedynem wejściem powietrza jest rurka kapilarna — toteż powietrze wciska się przez rurkę kapilarną do naczyńka i zmniejsza próżnię. Pęcherzyki powietrza przestają przechodzić przez kapilarę w chwili, kiedy siła napięcia powierzchniowego błonki cieczy, znajdującej się nad ujściem kapilary, zrównoważyć może różnicę pomiędzy ciśnieniem pęcherzyka (t. j. ciśnieniem atmosfery) i ciśnieniem w naczyńku. Miarą napięcia powierzchniowego jest zatem różnica poziomów wody w rurce manometrycznej, którą odczytuje się bezpośrednio w dynach na ruchomej skali, po zupełnem i ostatecznem zatrzymaniu się pęcherzyków. Powtórzenie pomiaru wymaga tylko ponownego naciśnięcia gruszki i ustawienia skali.

Aby uniknąć zanieczyszczania powierzchni płynu przy ujściu kapilary przez pył lub gazy postronne, rurka z kranikami *e* może być połączona z płóczką gazową. Kapilara jest specjalnie krótka w celu mniej łatwego zanieczyszczania i zalepiania się.

TABLICA I.

Napięcia powierzchniowe w dyn/cm.

Produkt	Bx roztworu	Temperat. ± 0,5°	Nap. pow. statyczne tensiometr Du Noüy	Nap. pow. kapilarymetrem Dr. Cassel'a
Woda destylowana	—	20	73	76,5
Alkohol 95° (sprzedażny) .	—	20	25,7	27,5
Rafinada (z krążka) . . .	25	18	73,5	80,0
Ładny kryształ biały . . .	25	18	65,5	79,0
Kryształ gorszy	25	20	52,7	78,0
Kryształ gorszy	50	20	55,3	80,0
Brzydki, żółty cukier, dający mętny roztwór . . .	25	20	51,0	78,0
Melas	25	20	44,9	53,0

Jak widać z opisu przyrządu, zasada „ciśnienia pęcherzyków" jest kompletnie wyzyskana, z tą tylko różnicą, że ujście rurki kapilarnej skierowane jest wgórę, co pozwala na swobodniejsze i pewniejsze „odczepianie" się pęcherzyków od końca kapilary, i że zamiast nadciśnienia wewnątrz kapilary wytwarza się próżnia nad kapilarą.

Skala przyrządu skalibrowana jest na podstawie wyniku, otrzymanego dla cieczy o wiadomem napięciu powierzchniowem, i sprawdzona może być wg. podstawowego wzoru $\sigma = \frac{Pr}{2}$, o ile promień kapilary jest dokładnie zmierzony. Skala podzielona jest z dokł. do 0,5 dyny. Urządzenie

skali oraz odmierzanie różnicy poziomów wody w rurze manometrycznej pozwala na odczytanie wyniku z dokładnością najwyżej do 0,5 dyny.

Głównym naszym celem przy wypróbowaniu kapilarymetru Cassel'a było wyjaśnienie, czy nadaje się on do „zróżniczkowania" cukrów białych i rafinady. Porównaliśmy wskazania tego przyrządu ze wskazaniami tensiometru Du Noüy, który, jak wiadomo, daje statyczne wartości napięcia powierzchniowego. Niektóre wyniki naszych pomiarów podajemy w formie skróconej w tablicy I.

Wnioski, które możemy wyprowadzić z naszych pomiarów, są następujące:

1) Skala kapilarymetru (przynajmniej tego, który został przysłany do C. L. C.) jest nieprawidłowo wycechowana, co widać już z tego, że dla napięcia powierzchniowego wody destylowanej kapilarymetr daje wartość za wysoką.

2) Na wynik pomiaru w znacznym stopniu wpływa ciśnienie hydrostatyczne słupa cieczy nad kapilarą, co stwierdziliśmy przez odpowiednie doświadczenia, naprzykład:

Produkt	Napełnienie naczyńka		
	około $^1/_2$ zasadniczej wysokości	cała wysokość	około $1^1/_2$ zasadniczej wysokości
Woda destylowana . .	73,5 *dyn/cm.*	76,5 *dyn/cm.*	78,5 *dyn/cm.*
Alkohol 95°	25,0 „ (ok, ⅓ wysok,)	27,5 „	29,0 „
Roztwór cukru 25° Bx .	75,0 *dyn/cm.*	78,0 „	81,0 „

A zatem, wynik pomiaru będzie również zależał od ciężaru właściwego badanej cieczy, skala zaś przyrządu, wycechowana przy ciśnieniu hydrostatycznem, które dawała ciecz o pewnym ciężarze właściwym, będzie wskazywała fałszywe wartości dla innej cieczy o innym ciężarze właściwym. Możnaby ewentualnie wprowadzić poprawkę na zmianę ciśnienia hydrostatycznego, lecz obliczenie tej poprawki bynajmniej nie uprościłoby oznaczenia.

3) Napięcia powierzchniowe statyczne, oznaczone zapomocą tensiometru Du Noüy, wyraźnie wykazują różnicę pomiędzy jakością poszczególnych cukrów. Różnice zaś w napięciach powierzchniowych dla tych cukrów, oznaczone kapilarymetrem Cassel'a, są tak nieznaczne — do ok. 2 *dyn/cm*, iż w żadnym razie pomiary tym przyrządem nie mogłyby być zastosowane do „zróżniczkowania" cukrów.

Pomijając niektóre niedokładności przyrządu Cassel'a, jak naprzykład: nieprawidłowość skali, niedostateczną ścisłość przy odczytywaniu poziomów w rurce manometrycznej, stopniowe spływanie wody z wentylka zwrotnego w prawem kolanie tej rurki, tworzenie się piany na powierzchni niektórych roztworów przy przechodzeniu powietrza — podkreślić należy, iż napięcia powierzchniowe, które wskazuje kapilarymetr, nie są to wartości statyczne, lecz przejściowe od dynamicznych do statycznych. Dla roztworów „czystych" pod względem obecności w nich substancyj powierzchniowo czynnych, jak naprzykład alkohol 95° lub 25° Bx roztwór dobrej rafinady, napięcie powierzchniowe w przyrządzie Cassel'a ustalało się w ciągu znikomo małego czasu,

przechodzenie pęcherzyków zatrzymywało się odrazu, raptownie. Dla roztworów, zawierających substancje powierzchniowo czynne, napięcie powierzchniowe ustalało się dłużej, powolne „dodatkowe" przechodzenie pęcherzyków trwało jeszcze pewien czas, lecz wartość napięcia powierzchniowego, zwłaszcza dla roztworów cukrów białych, nie spadała do wartości statycznej, wskazywanej przez tensiometr Du Noüy.

Z tego też powodu kapilarymetr D-ra Cassel'a nie może być zastosowany w rafinerji do kontroli filtracji i do gatunkowania cukrów białych i rafinady.

STRESZCZENIE.

Autor opisuje przyrząd Dra Cassel'a do oznaczania napięcia powierzchniowego cieczy i na zasadzie własnych doświadczeń nad zastosowaniem tego przyrządu dochodzi do wniosku, że przyrząd ten nie nadaje się do użytku w cukrowniach i rafinerjach.

M, WERKENTHIN.

Le capillarimètre du Docteur Cassel pour la détermination de la tension superficielle des liquides.

Résumé.

L'auteur décrit l'appareil du Docteur Cassel servant à la détermination de la tension superficielle des liquides. En se basant sur ses propres expériences l'auteur arrive à la conclusion que l'appareil ne se prête pas à être employé dans les sucreries et dans les raffineries.

LITERATURA.

1. Ostwald-Luther. Physiko-chemische Messungen, wyd. 1910 r., str. 238.
2. H. Freundlich. Kapillarchemie, wyd. 1922 r., str. 31, 34.
3. Dr. H. Cassel. Ein neuer Apparat zur Messung der Oberflächenspannung. Die deutsche Zuckerind. **52**, 1927 r., str. 1066.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Maj 1930 r.

LVII

W sprawie szkiełek do barwomierza Stammer'a.*)

W czasie kampanji 1930/31 r., podczas pobytu w jednej z cukrowni, zajmowaliśmy się, między innemi, sprawą zabarwienia produktów cukrowniczych. We wspomnianej cukrowni produkty posiadały niski stopień zabarwienia; oznaczone zabarwienia poszczególnych produktów w barwomierzu Stammer'a okazały się jednak tak niskie, że wzbudziły podejrzenia, czy szkiełko stammerowskie, używane przez laboratorjum fabryczne, jest odpowiednie. Uważano je za szkiełko $\frac{1}{2}$-normalne. Po kampanji nadesłano je do Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego w celu sprawdzenia. Podejrzenie nasze okazało się słuszne. Szkiełko to porównano z naszemi szkiełkami i okazało się, że siła zabarwienia jego jest pośrednia między szkiełkiem $\frac{1}{2}$-normalnem i $^1/_1$-normalnem, przyczem posiadało ono odcień odmienny od naszych szkiełek, bardziej zielonkawy. Niedawno znowu spotkaliśmy się z podobnym przypadkiem. Jedna z cukrowni nadesłała do sprawdzenia 4 szkiełka, które nie były ani $^1/_1$-normalne, ani $\frac{1}{2}$-normalne i posiadały, różny od naszych szkiełek, odcień zielonkawy.

Jak wiadomo, wielkość zabarwienia, oznaczona w barwomierzu, ma charakter porównawczy i ma wartość wtedy jedynie, gdy stosuje się przy oznaczeniu zabarwienia przyjęty powszechnie i zawsze jednakowy wzorzec barwny, t. j. w danym przypadku szkiełko Stammer'a. Dlatego też zwracamy uwagę laboratorjów cukrowni na opisane fakty, świadczące o tem, że spotkać można na rynku szkiełka, nieodpowiadające swemu przeznaczeniu.

Szkiełek Stammer'a dostarcza firma Schmidt i Haensch[1]). Radzimy w każdym razie przy zakupie nowych szkiełek nadsyłać je w celu sprawdzenia do Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego z zaznaczeniem, gdzie i kiedy szkiełko dane zostało zakupione.

Sprawdzanie szkiełek odbywa się narazie przez porównanie w odpowiednim okularze ze szkiełkami używanemi przez C. L. C.

*) Gaz. Cukr., **69**, 1931 r, str. 442.

[1]) Wyroby te posiada w Warszawie firma Berent i Plewiński.

Ściślejsze sprawdzenie szkiełek osiągnąć można na drodze spektrofotometrycznej i nad tą sprawą prowadzone są w C. L. C. odpowiednie badania.

Inż. W. Reicher.

STRESZCZENIE.

Autor zwraca uwagę chemików cukrowniczych, iż w sprzedaży trafiają się szkiełka Stammer'owskie, niekiedy dość znacznie różniące się od wzorców, posiadanych np. przez C. L. C., i doradza nadsyłać nabywane lub posiadane szkiełka do sprawdzenia w C. L. C.

Ingénieur W. REICHER.

Note sur les verres-types du colorimètre de Stammer.

Résumé.

L'auteur dirige l'attention des chimistes de sucrerie sur le fait, qu'on rencontre en vente des verres-types de Stammer, qui sont souvent très différents des verres-étalons, possédés par exemple par le Laboratoire Central, et conseille aux sucreries d'envoyer au Laboratoire Central les verres achetés ou possédés pour les faire vérifier.

LVIII

Prof. K. SMOLEŃSKI.

W sprawie fałszowania piwa słodowego sacharyną.*)

Sprawa fałszowania sacharyną produktów spożywczych o słodkim smaku, czyli użycia przy wyrobie tych produktów sacharyny zamiast cukru, w większości państw kulturalnych została w okresie przedwojennym ostatecznie uregulowana. Stosowanie sacharyny do wskazanego celu zostało uznane za rozmyślne fałszowanie produktów spożywczych i karane było w mniej lub więcej dotkliwy sposób. Wyjątek robiono tylko dla produktów, przeznaczonych do użytku diabetyków (chorych na cukrzycę), przyczem produkty te musiały posiadać specjalne etykiety z wyraźnem zaznaczeniem, że produkt zawiera sacharynę i przeznaczony jest dla chorych. Brak cukru w czasie wojny spowodował w wielu krajach częściowe osłabienie i uchylenie tych przepisów. W pierwszych latach po wojnie dla tej samej przyczyny (t. j. dla braku dostatecznej ilości cukru) uchylenia te zachowały przeważnie swoją moc, przyczem wyrób, sprzedaż oraz stosowanie sacharyny były regulowane przez specjalne przepisy. Wkrótce jednak, wobec znacznego wzrostu produkcji cukru, nastąpił powrót do dawnych przepisów, zabraniających wolnego wyrobu i sprzedaży sacharyny oraz stosowania jej do słodzenia produktów spożywczych.

Polska dopiero w r. 1927 doczekała się prawa, regulującego używanie sztucznych środków słodzących, a mianowicie Rozporządzenia Prezydenta Rzeczypospolitej Nr. 797 z dn. 7/X 1927 r. o sztucznych środkach słodzących (Dziennik Ustaw Nr. 89 z dn. 15/X 1927 r. poz. 797). Artykuł 1 Rozporządzenia wymienia główne sztuczne środki słodzące, a więc sacharynę, bez względu na nadaną jej nazwę (np. sacharol, sacharynol, cukieryna, krystaloza), dulcynę, glucynę i inne; rozporządzenie dotyczy także wszelkich środków chemicznych, które zapomocą prostych zabiegów mogą być przetworzone na sacharynę lub na środki do niej zbliżone. W następnych artykułach określone są przepisy o wyrobie, sprzedaży i stosowaniu tych środków słodzących, a w postanowieniach karnych (art. 7—14) określone są kary, stosowane za nielegalną sprzedaż sacharyny lub używanie jej do słodzenia przy wyrobie artykułów spożywczych.

*) Gaz. Cukr., 65, 1929 r., str. 404.

Art. 15 tego rozporządzenia znosi moc obowiązującą rozporządzenia Rady Ministrów z dn. 21/XII 1922 r. w sprawie ujednostajnienia przepisów o wyrobie, sprzedaży i używaniu sztucznych substancyj słodkich (Dz. U. R. P. Nr. 116, poz. 1056).

Od czasu wydania tego Rozporządzenia Centralne Laboratorjum Cukrownicze przystąpiło do badania produktów spożywczych o słodkim smaku na zawartość sacharyny. Główna uwaga zwrócona została na badanie słodkich napojów, o których z praktyki przedwojennej wiadomo było, że ulegają one najczęściej fałszowaniu sachaaryną. Po zbadaniu kilkuset prób słodkich napojów znaleźliśmy, iż są one rzeczywiście i dziś powszechnie fałszowane sachaaryną. Napojem, który najbardziej ulega temu fałszowaniu, okazały się dość rozpowszechnione w ostatnich latach piwa, t. zw. słodowe (piwa słodkie, napoje słodowe etc.). Ze zbadanych kilkudziesięciu próbek takich napojów około 90% zawierało sacharynę! Dotyczyło to zarówno piw, wytwarzanych w stolicy, jak i na prowincji. Według udzielonych nam łaskawie informacyj, do podobnych wyników doszedł także Państwowy Zakład Badania Żywności i Przedmiotów Użytku.

Piwa słodkie są dziś bardzo rozpowszechnionym napojem, spożywanym chętnie przez pewne warstwy ludności, które w nieświadomości swej wierzą, że spożywają napój, zawierający cukier oraz pożywne składniki, pochodzące ze słodu, gdyż fabrykanci tych podejrzanej wartości napojów nazywają swe piwa „słodowemi" i pozwalają sobie nawet podkreślać na etykiecie, iż piwo jest zrobione „przy użyciu cukru", starannie natomiast przemilczają, iż słodycz owego piwa pochodzi wyłącznie z sacharyny. Ponieważ prawdziwe piwo słodkie zawierać winno około 5 *kg* cukru w hektolitrze, więc zastąpienie cukru sacharyną zmniejsza znacznie spożycie cukru, wyrządzając tem krzywdę nietylko spożywcy, ale również Skarbowi Państwa i Przemysłowi Cukrowniczemu.

Wytwarzaniem piwa słodowego zajmują się prawie wyłącznie drobne wytwórnie, fabrykujące zwykle poza tem inne napoje chłodzące (lemoniady, wody owocowe i t. p.). Duże browary naogół piwa tego nie produkują, choćby z tej racji, iż prowadząc fabrykację uczciwie i stosując cukier, nie mogłyby wytrzymać konkurencji z nieuczciwemi wytwórniami, zastępującemi cukier sacharyną. Trzeba tu też dodać, że większość owych piw słodkich są napojami, nietylko zafałszowanemi sacharyną, lecz wogóle napojami lichemi, zawierającemi nieznaczną ilość alkoholu i pożywnego ekstraktu ze słodu, przygotowanemi nieumiejętnie i niedbale. Niektóre zaś z nich mogą być podejrzane o to, iż nie są wogóle piwami w rzeczywistem znaczeniu tego słowa, lecz sztucznemi produktami (w rodzaju lemoniady) podsłodzonemi sacharyną, specjalnie podfarbowanemi i nasyconemi dwutlenkiem węgla. Nic dziwnego, iż podobne liche fabrykaty mogą być sprzedawane z dużym zyskiem dla fabrykanta po tak niskiej cenie, iż uczciwy fabrykant nie może z niemi wytrzymać konkurencji.

Ponieważ uczciwie zrobione piwo słodowe jest napojem zdrowym, z którego rozpowszechnienia wśród szerokiej ludności cieszyćby się tylko należało, byłoby wielce pożądane, ażeby powołane urzędy państwowe wejrzały w sprawę ich wytwarzania w interesie uczciwych fabrykantów i ludności, a przedewszystkiem, ażeby jak najsurowiej przestrzegały wykonania przepisów prawnych, nie dopuszczając stosowania sacharyny do wyrobu spożywanych napojów.

W tę, aż nadto prostą i jasną sprawę walki z fałszowaniem piwa przez używanie sacharyny zamiast cukru czynniki zainteresowane (t. j. grupa

nieuczciwych fabrykantów piwa słodkiego) starają się wprowadzić, ze zrozumiałych powodów, dezorjentację przez składanie do Ministerstwa Skarbu podań, w których usiłują przekonać władzę, iż używanie sacharyny do wyrobu piwa słodowego nie powinno być prawnie wzbronione. Przed niedawnym czasem ukazał się w „Gazecie Handlowej" artykuł, w którym zapewne powtórzone są z owych podań pseudo-argumenty, uzasadniające, jakoby, potrzebę stosowania sacharyny przy wyrobie piw słodkich.

Aczkolwiek nie wątpimy, iż Ministerstwo Skarbu samo należycie ocenić potrafi wagę przytoczonych w tym artykule dowodów i stanowczo sprzeciwi się dopuszczeniu pod jakimkolwiek pozorem używania sacharyny do słodzenia produktów spożywczych, uważamy za wskazane, wobec tego iż artykuł ten operuje także dowodami pseudo-naukowemi, wyprowadzić je na „czystą wodę".

Otóż jedynym argumentem (nieznanego z nazwiska) autora wskazanego artykułu, który zasługuje na poważniejsze rozpatrzenie, jest twierdzenie, iż piwa słodkie bez sacharyny są tak dalece nietrwałe, iż nie nadają się do krótkotrwałego nawet przechowania i transportu. Zdanie to jest o tyle słuszne, iż rzeczywiście piwo słodkie (a więc piwo słodowe z dodatkiem cukru) jest mniej trwałe, aniżeli piwo zwykłe, wynika to ze znacznej zawartości nieprzefermentowanych cukrów i obecności większej ilości żywych komórek drożdżowych (piw tych przed butelkowaniem nie filtruje się). Stanowczo jednak twierdzimy, iż i ten rodzaj piwa przy umiejętnej i uczciwej fabrykacji, bez użycia środków antyseptycznych (jakim jest sacharyna), jest dostatecznie trwały w zwykłem znaczeniu tego słowa, t. j. może być czas jakiś przechowany w zimnem pomieszczeniu, a przez czas krótki także w temperaturze zwykłej. Do długotrwałego natomiast przechowania rzeczywiście nie nadaje się bezpośrednio. Jednakże oddawna znany jest i praktykowany sposób znacznego wzmożenia trwałości tego rodzaju piwa, tak iż może ono co do trwałości przewyższyć nawet piwa zwykłe. Sposób ten polega na poddaniu piwa słodkiego tak zwanej pasteuryzacji, czyli krótkotrwałemu (np. ok. 30 *min.*) ogrzewaniu w butelkach, zanurzonych w wodzie o temp. 55—60°*C.* Wskazany artykuł wspomina o pasteuryzacji, ale poto tylko, ażeby ją odrzucić, pod tym pretekstem, iż („według opinji znanego chemika prof. Wł. Matejki") piwo słodkie poddane pasteuryzacji, „staje się niemusującem o smaku nieprzyjemnym". Otóż na zasadzie własnych prób i poważnej literatury twierdzę, iż opinja ta w zastosowaniu do piwa słodkiego jest niesłuszna. Powołać się tu mogę np., na znane dobrze piwowarom poważne dzieło niemieckie „Brauerei-Lexikon", które w nowem wydaniu (1925 r.) pod redakcją Dr. F. Hayduck'a w artykule „Pasteurisieren", na str. 210, powiada (dosłownie):

„Piwa ciemne, słabo sfermentowane, zasobne w substancje skarmelizowane, przyjmują łatwo tak zwany smak pasteuryzacyjny, który jest niepożądany i unikany w piwach jasnych, natomiast przy piwach górnej fermentacji słodkich, ciemnych, o małej zawartości alkoholu, jest ulubiony, gdyż wzmacnia on właściwy im, pełny, słodowo-aromatyczny, słodki ,karmelowy smak".

Oczywiście, dotyczy to rzeczywistych piw słodkich-słodowych; być może, że liche fabrykaty, wypuszczane przez niektóre firmy, przez pasteuryzację jeszcze bardziej uwydatniłyby swoją bezwartościowość, ale chyba p. Matejko, ani inny znany chemik nie będzie też ich bronił.

W artykule, o którym tu mowa, powołuje się też nieznany autor na przykład Niemiec, które „dozwoliły używania sacharyny w bardzo wielu

wypadkach, szczególnie zaś przy słodzeniu piwa słodowego". Informacja ta, aczkolwiek zasadniczo słuszna, jest niekompletna i przez to przedstawia sprawę w niewłaściwem świetle. Autor przemilcza po pierwsze, iż dopuszczenie słodzenia piwa słodkiego sacharyną jest powojennej daty (prawo z dnia 9 lipca i 11 sierpnia 1923 r.) i powtóre, iż prawo to wymaga, ażeby dodanie sztucznego środka słodzącego wyraźnie było zaznaczone na etykiecie, np. słowami „słodzone sztucznym środkiem słodzącym". Nie wiem, czy ten ostatni obowiązek chętnie byłby spełniany przez fabrykantów tej miary, jak ci, którzy piwo słodzone sacharyną nazywają na etykiecie jako „przygotowane przy użyciu cukru". Nie są nam znane motywy, które spowodowały wydanie przez władze niemieckie w r. 1923 odnośnego przepisu; jeżeli zważymy na datę przepisu, to wolno sądzić, iż jest on owocem pewnego rozprężenia społecznego i politycznego, jakie panowało w Niemczech bezpośrednio po wojnie. Zważyć też trzeba, że w pierwszych latach po wojnie Niemcy posiadały niedostateczną ilość cukru. W żadnym zaś razie, zdaniem naszem, przykład Niemiec nie może być dla nas miarodajny. Wobec niskiego poziomu kulturalnego znacznej części naszej ludności, napis na etykiecie „słodzone sztucznym środkiem słodzącym", czy „słodzone sacharyną" nie jest w stanie dać spożywcy pojęcia o tem, iż spożywa produkt lichy zamiast wartościowego. Prócz tego, wobec niedostatecznego sformułowania pojęcia „piwo słodkie" przez prawodawstwo i trudności szybkiego odróżnienia piwa „słodkiego" od innych napojów pokrewnych, obawiać się należy, iż stosowanie sacharyny rozpowszechniłoby się na inne napoje, a walka z niem zostałaby utrudniona. Spożywca polski, mało znający się na istotnej wartości kupowanych produktów, winien być ochroniony prawodawczo od używania sacharyny zamiast cukru.

W powołanym artykule ubocznie poruszona jest też sprawa szkodliwości czy nieszkodliwości dla zdrowia sacharyny wogóle. Sądzę, że do tej sprawy niema żadnej potrzeby powracać z racji „piwa słodkiego". Władze nasze i społeczeństwo miały dostateczną możność zastanowienia się i bezstronnego rozważenia wszelkich argumentów, przemawiających za i przeciw zabronieniu stosowania sacharyny do słodzenia produktów spożywczych. Wydanie odnośnego rozporządzenia szerokie rzesze społeczeństwa, znające dane zagadnienie, powitały z radością, jako idące po linji ochrony ich zdrowia i kieszeni, i faktu tego nie osłabi podanie nazwisk kilku osób, choćby nawet niezainteresowanych, które są odmiennego zdania.

Zawarta w końcu artykułu propozycja, uczyniona (widocznie) w imieniu fabrykantów piw słodzonych sacharyną, opłacania akcyzy od cukru, którego *nie* będą używali, zastępując go sacharyną, jest tak oryginalna, iż nie wymaga żadnych komentarzy.

STRESZCZENIE.

Autor zwraca uwagę sfer zainteresowanych, iż w sprzedaży w Warszawie i na prowincji znajduje się (w 1929—30 r.) znaczna liczba piw słodowych (piw słodkich), fałszowanych sacharyną.

Professeur K. SMOLEŃSKI.

La question de la falsification de la bière de malt avec de la saccharine.

Résumé.

L'auteur attire l'attention des sphères intéressées sur le fait, qu'une quantité considérable de bières de malt (bières douces), falcifiées avec de la saccharine, se trouvent en vente à Varsovie et en province (année 1929 — 30).

LIX

Inż. W. REICHER.

Notatka o wartości opałowej melasu *).

Kryzys w handlu melasem, który nastąpił w ostatnich czasach, skierował uwagę Cukrownictwa na inne możliwości zużytkowania melasu, niż to miało miejsce dotychczas. Jedną z możliwości takich, mających może specjalne znaczenie w dzisiejszych warunkach dla cukrowni, położonych zdala od centrów handlu melasem, ze względu na duże koszty transportu, byłoby zużytkowanie melasu jako paliwa.

W celu zorjentowania się w sprawie tej i możności skalkulowania, czy spalanie melasu byłoby opłacalnem, podajemy do wiadomości wyniki oznaczania wartości opałowej melasu.

Zbadano dwie próby melasu, pochodzącego z różnych cukrowni. W celu oznaczenia wartości opałowej melasu, potrzebne były następujące dane: 1) zawartość substancji suchej (zawartość wody), 2) zawartość popiołu, 3) ciepło spalania melasu.

Zawartość substancji suchej oznaczono piknometrycznie przy rozcieńczeniu 1 : 1. Zawartość popiołu — przez spalanie z kwasem siarkowym. Ciepło spalania oznaczono przez pomiar kalorymetryczny w bombie. W przypuszczeniu, że melas, zawierający około 20% wody, sam przez się w bombie nie spali się — przygotowano ze ściśle odważonej ilości melasu i dwukrotnie większej ilości chemicznie czystej sacharozy, o wiadomem cieple spalania, mieszaninę jednorodną, przedstawiającą się w postaci stałej i plastycznej masy. Kawałki tej masy spalały się w bombie kalorymetrycznej zupełnie dobrze. Przez odjęcie od otrzymanej wartości ciepła spalania wspomnianej masy—ilości kalorji, wprowadzonych z wiadomą ilością sacharozy, i odpowiednie przeliczenie otrzymano wartość ciepła spalania melasu (wartość górną).

Oznaczenie ciepła spalania drugiej próby melasu spróbowano wykonać przez bezpośrednie spalanie samego melasu w bombie; okazało się, że melas ten o zawartości wody poniżej 20% spala się również całkowicie w bombie.

*) Gaz. Cukr. **68**, 1931 r., str. 168.

Wartość opałową (dolną) melasu obliczono z następującego wzoru:

$$C - 6\left\{\frac{9 \times H \times [100 - (p + w)]}{100} + w\right\}$$

gdzie C — oznacza ciepło spalania melasu (wartość górna), H — zawartość procentową wodoru w organicznej substancji melasu, p — procent popiołu w melasie i w — zawartość wody. Przy obliczeniu tem przyjęto, że zawartość wodoru w organicznej substancji melasu jest taka sama, jak w sacharozie, t. j. 6,4%.

W następującem zestawieniu podajemy wyniki badania, przeliczone: na badany melas bezpośrednio, — na 100 części suchej substancji melasu oraz — na melas o gęstości 82° *Bx*, którą uważamy za przeciętną dla polskich melasów.

	Melas I przy Bx			Melas II przy Bx			Przeciętna przy Bx	
	87,0°	100,0°	82,0°	82,5°	100,0°	82,0°	100,0°	82,0°
Wody	13,00%	—	18,00%	17,50%	—	18,00%	—	—
Popiołu	10,80%	12,40%	9,90%	10,11%	12,25%	10,04%	—	—
Ciepło spalania (wartość górna)	3465 Kal	3981 Kal	3264 Kal	3275 Kal	3970 Kal	3255 Kal	3975 Kal	3260 Kal
Wartość opałowa (dolna)	3124 Kal	3680 Kal	**2907 Kal**	2920 Kal	3667 Kal	**2898 Kal**	3673 Kal	**2902 Kal**

Z zestawienia średnich otrzymujemy liczbę 2902 Kalorji na wartość opałową melasu o $Bx = 82,0°$. Wartość opałowa melasu wynosi zatem około 45% wartości opałowej węgli, używanych przez nasze cukrownie, przyczem za średnią wartość opałową dla węgla przyjmujemy 6500 Kal.

STRESZCZENIE.

Autor oznaczył dla kilku próbek melasów polskich ich wartość opałową (dolną) w bombie kalorymetrycznej: wynosi ona przeciętnie dla suchej substancji melasu — 3673 Kal. lub dla melasu o 82° *Bx* — 2902 Kal.

Ingénieur W. REICHER.

Note sur le pouvoir calorifique de la mélasse.

Résumé.

L'auteur détermina pour plusieurs échantillons de mélasses polonaises leur pouvoir calorifique (inférieur) dans une bombe calorimétrique. La valeur moyenne du pouvoir calorifique pour les matières sèches de la mélasse est de 3673 Cal. ou pour la mélasse-même à 82° Brix — 2902 Cal.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Styczeń 1931 r.

LX

W sprawie Cukrowniczej Stacji Doświadczalnej w Politechnice Warszawskiej.*)

Praca nasza nad stworzeniem doświadczalni cukrowniczej w Politechnice Warszawskiej dała już i daje pewne wyniki[1]). W roku bieżącym był dla nas radosnym dzień 26 września, kiedyśmy otrzymali nareszcie oddawna przyobiecany i długo oczekiwany drugi z najcenniejszych aparatów przyszłej stacji — baterję dyfuzyjną (Rys. 107) — hojny dar. Tow. Akc. W. Fitzner i K. Gamper; pierwszym podobnym darem, otrzymanym przed półtora rokiem, była ofiarowana nam przez Tow. Akc. Bormann, Szwede i S-ka prześlicznie wykonana baterja wyparna (Rys. 108); mamy już kocioł parowy od Firmy L. Zieleniewski Sp. Akc.; mamy jeszcze parę innych aparatów. Jeśli się jednak zważy, iż akcja nasza trwa już od lat pięciu (od r. 1924), jeśli się uwzględni, ilu aparatów i przyrządów nam jeszcze brakuje, ile czasu zajmie zainstalowanie doświadczalni i wykończenie całego urządzenia, oraz fakt, że żyjemy w wieku „wyścigu pracy", w epoce niesłychanego współzawodnictwa narodów na polu ekonomicznem i kulturalnem, jeśli się zestawi szalone tempo owego wyścigu z szybkością, z jaką postępowała dotąd sprawa, która leży na sercu niżej podpisanym, — dojdzie się niechybnie do wniosków nader pesymistycznych... Jeden z nas, dając przed paru laty w sprawozdaniu „Z wycieczki cukrowniczej zagranicę w lecie r. 1925"[2]) opis praskiego instytutu cukrowniczego, zaznajomił PP. Cukrowników naszych z urządzeniem doświadczalni, jaką posiadają od 6 lat Czesi: pobudowanie i urządzenie całego instytutu zajęło

*) Gaz. Cukr., **65**, 1929 r., str. 567 (Komunikat IV).

[1]) Por. komunikaty w „Gazecie Cukrowniczej": I — t. **56**, str. 643—645 (Nr. 1362/1363 z listopada — grudnia 1924 r.), II — t. **57**, str. 304, (Nr. 1384/1385 z maja — czerwca 1925 r.) i III — t. **60**, str. 703 — 704 (Nr. 1491 z d. 27.V 27 r.).

[2]) Gaz. Cukr., **58** (1926, I), 343. artykuł inż. A. Siwickiego.

im tylko parę lat. Jeden z nas również dał przed kilku miesiącami na łamach „Gazety Cukrowniczej"[1]) opis fabryki doświadczalnej, świeżo

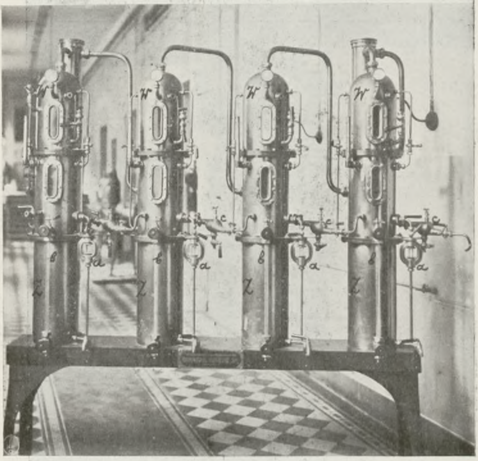


Rys. 107. Baterja dyfuzyjna.

zainstalowanej w berlińskim instytucie cukrowniczym: dr. Spengler dokonał tego w ciągu jednego roku.

[1]) Gaz. Cukr. **64**, 1929 r., str. 525, artykuł inż. A. Siwickiego.

Jak potrzebna jest dla rozwoju cukrownictwa naszego doświadczalnia projektowanego przez niżej podpisanych typu, jasne jest dla każdego z techników-cukrowników, kto się zastanawiał poważnie nad sprawą wprowadzania w praktykę nowych pomysłów, nowych metod pracy, oraz sprawą badania stosowanych procesów technologicznych. „Wypróbowywanie nowych metod, opanowanych li tylko w laboratorjum, odrazu w skali fabrycznej — jest zbyt kosztowne i powoduje wielką dywersję w normal-



Rys. 108. Wyparka czterodziałowa.
W — właściwy aparat wyparny (typu Roberta),
Z — zbiornik do wody, skroplonej w komorze grzejnej,
a — odpływ wody skroplonej z komory grzejnej do zbiornika,
b — szkło wodowskazowe przy zbiorniku,
c — przyrząd do pobierania próbek soku z wyparnicy.

nych czynnościach przerobowych; szczególnie są utrudnione takie doświadczenia fabryczne — w dziedzinie cukrownictwa, wobec sezonowości tego przemysłu, gdzie t. zw. „kampanja" wymaga wielce wytężonej pracy i całkowicie pochłania uwagę personelu technicznego. Gdy chodzi zaś o przeprowadzenie badań, mających na celu porównanie ze sobą istnieją-

cych metod fabrykacji, porównanie nowych metod z dawniejszemi, wyjaśnienie wpływu pewnych określonych czynników na wyniki roboty, głębsze i ściśle poznanie istoty i szczegółów procesu, które to badania wymagają ścisłego zachowania niezmienności materjału przerobowego i innych czynników w serji doświadczeń, — do tego rodzaju badań fabryka już zgoła się nie nadaje, gdyż pomienione warunki na warsztacie fabrycznym z natury rzeczy ulegać muszą wahaniom: dla podobnych badań i doświadczeń odpowiednim terenem może być jedynie należycie zestawiona doświadczalna aparatura, doświadczalna „fabryczka"[1]).

Zainstalowanie kompletnej doświadczalnej fabryczki przez Niemców— pomyślanej i urządzonej podobnie, jak to projektują niżej podpisani, istnienie i owocna praca od lat blisko dwudziestu takiej samej minjaturowej fabryki profesorów Zujewa i Szumiłowa w instytucie technologicznym w Charkowie[2]), wreszcie—zabiegi, czynione dziś przez Sowieckie sfery cukrownicze celem urządzenia w Kijowie podobnej fabryki doświadczalnej są dowodem, jak wielką wagę przywiązują europejscy technicy cukrownicy do tego rodzaju doświadczalni, uważając, że posiadanie jej dopiero umożliwia łatwe przeprowadzanie bardzo wielu badań w zakresie chemji i techniki cukrowniczej. My, Polacy, nie możemy pozostać w tyle — i powinniśmy, nie zwlekając dłużej, potrzebną placówkę technologiczną u siebie stworzyć! Niżej podpisani, uważając za swój obowiązek do powstania jej w miarę możności się przyczynić, a nie mogąc w tem przedsięwzięciu oprzeć się na nikłych dotacjach rządowych, udzielanych Zakładowi Technologji Ogólnej Organicznej i Technologji Węglowodanów, — zwracamy się znowu do Szanownych Dyrekcyj Cukrowni Polskich i do Dyrekcyj Polskich Fabryk, budujących maszyny i aparaty cukrownicze, z gorącym apelem o przyjście nam z pomocą materjalną. Pomoc mogłaby być w postaci zasiłków pieniężnych, czy też w postaci darów w naturze. Pomoc potrzebna jest niezwłocznie: *„bis dat, qui cito dat"*.

Brakuje nam jeszcze następujących ważniejszych aparatów:

1) ogrzewacza do podgrzewania 2—3 *kg* wody na minutę o 40°—50°,
2) 2 mierników o wymiarach 150×150×400 *mm*,
3) 2 kociołków defekacyjnych o ∅ 300, wys. 500 *mm*,
4) 5 kociołków saturacyjnych o ∅ 230, wys. 900 *mm*,
5) 2 błotniarek o 8 ramach o wym. 230×230×23 *mm*,
6) 2 błotniarek o 4 ramach o wym. 230×230×23 *mm*,
7) 1 cedzidła mechanicznego o 8 ramkach (250×250 *mm*),
8) 1 zbiornika dla soku rzadkiego o ∅ 500, wys. 1100 *mm*,
9) 1 przekipiacza dla soku rzadkiego o ∅ 230, wys. 700 *mm*,
10) 1 kociołka do mieszania soku z węglem o ∅ 230, wys. 400 *mm*,
11) 1 warniczka o pojemności użytecznej ok. 30 litrów,
12) 1 krystalizatora o pojemn. użytecznej ok. 30 litrów,
13) 1 wirówki o średnicy bębna 250 *mm* z elektromotorem,
14) 1 krajalnicy, dającej na godzinę ok. 200 *kg* krajanki.

(wykonane z miedzi i mosiądzu, cynowane od strony produktu).

Poza tem potrzebne są: kilka motorków elektrycznych na 0,5—1,0 KM,

[1]) Gaz. Cukr., 64, 1929 r., str. 525, artykuł inż. A. Siwickiego.

[2]) P. opis jej w czasopiśmie *„Zapiski po sacharnoj promyszlennosti"* z r. 1912.

transmisje, przewody rurowe i t. p., wreszcie — musi być pobudowany i urządzony lokal.

Załączamy poniżej wykaz Organizacyj i Firm, jakie dotąd złożyły dary dla naszej stacji doświadczalnej:

1) Rada Naczelna Polskiego Przemysłu Cukrowniczego ofiarowała 6 000 zł.

2) Tow. Akc. Bormann, Szwede i S-ka ofiarowała kompletną 4-działową baterję wyparną ze zbiornikami do wody skroplonej, wykonaną z miedzi i mosiądzu, z pocynowaniem naczyń od wewnątrz, — i ponadto gotówką 500 zł.

3) Tow. Akc. W. Fitzner i K. Gamper — kompletną baterję dyfuzyjną (12 dyfuzorów i 12 kaloryzatorów), wykonaną z miedzi i mosiądzu, z pocynowaniem naczyń od wewnątrz.

4) Polskie Fabryki Maszyn i Wagonów L. Zieleniewski S. A. dostarczyły po cenie poniżej kosztów własnych kocioł parowy na 2,4 m^2 i miedziany warniczek ze skraplaczem, oraz ofiarowały 5 000 zł.

5) Firma „Moc" w Warszawie ofiarowała wirówkę o ∅ 150 *mm*, o napędzie od turbinki parowej.

6) Cukrownia „Kruszwica" złożyła 500 zł.
7) Cukrownia „Gostyń" złożyła . . 1 000 zł.
8) Cukrownia „Chełmża" złożyła . . 500 zł.

Pomienionym ofiarodawcom składamy nasze gorące podziękowanie!

Bydgoska Fabryka Maszyn H. Löhnert Sp. Akc., która przez parę lat obiecywała nam dostarczyć bezinteresownie kilka aparatów (błotniarki i kociołki saturacyjne), — dziś jak widzimy z pisma Dyrekcji z dn. 8. X r. b., z powodu „obecnego kryzysu gospodarczego", niestety, cofa swe przyrzeczenie, resp. odkłada spełnienie go „ad calendas graecas". Byłoby pożałowania godnem, jeśliby inne nasze przedsiębiorstwa przemysłowe w sprawie tak naglącej zachowały podobną rezerwę!...

Z kwoty, jaką się uzbierało z wymienionych wyżej pieniężnych ofiar, po opłaceniu rachunku Firmy L. Zieleniewski Sp. Akc. i nabyciu niektórych niezbędnych dla przyszłej stacji przyrządów pomiarowych, pozostanie nam ok. 5 000 zł. Doprowadzilibyśmy dzieło swe do końca, gdybyśmy zdobyli jeszcze 35 000 złotych.

Warszawa, dn. 8 listopada 1929 r.

Kierownik Zakładu Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej
Prof. inż.-techn. *K. SMOLEŃSKI.*

Adjunkt Zakładu i Docent Technologji Węglowodanów
Inż.-techn. *A. SIWICKI.*

STRESZCZENIE.

Autorzy podają sprawozdanie z postępów w organizacji Cukrowniczej Stac Doświadczalnej p . y Politechnice Warszawskiej i zwracają

się z apelem do cukrowników polskich i do fabryk maszyn i aparatów cukrowniczych o pomoc materjalną, któraby umożliwiła wykończenie i uruchomienie wspomnianej stacji.

Professeur K. SMOLEŃSKI et Professeur-agrégé A. SIWICKI.

La question de la Station Expérimentale de Sucrerie à l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

Résumé.

Les auteurs donnent un compte-rendu des progrès de l'organisation de la Station Expérimentale de Sucrerie à l'Ecole Polytechnique de Varsovie et s'adressent avec un appel aux techniciens-sucriers polonais et aux fabriques de machines et d'appareils de sucrerie en sollicitant leur secours matériel, qui rendrait possible l'achèvement des installations et la mise en marche de la station.

LXI

Inż. J. ZALESKI.

O drgawkowym przenośniku żeberkowym pomysłu Inż. J. Krzętowskiego.*)

Bawiąc w czasie kampanji 1930/31 r. w cukrowni Gostyń, miałem możność zaznajomienia się z działaniem drgawkowego przenośnika żeberkowego, pomysłu p. inż. Jerzego Krzętowskiego.

W artykule, podanym w Gazecie Cukrowniczej przez p. Krzętowskiego[1]), jest mowa o próbach, wykonanych na modelu tego rodzaju przenośnika. W r. 1930 w cukrowni Gostyń przerobiono część „Kreiss'ów" według pomysłu p. J. Krzętowskiego w ten sposób, że na długości 23 metrów przenośnika wymieniono zwykły „Kreiss" na przenośnik żeberkowy (patrz Rys. 109). Długość wszystkich przenośników, łącznie z częścią przerobioną, wynosi 70 metrów.

Co do wyliczonych w artykule pięciu zalet przenośników żeberkowych, mogłem stwierdzić zasadniczy punkt pierwszy, mianowicie „dobre chłodzenie cukru". Dalsze zaś cztery punkty muszą wynikać z pierwszego i w następnych latach będą prawdopodobnie osiągnięte.

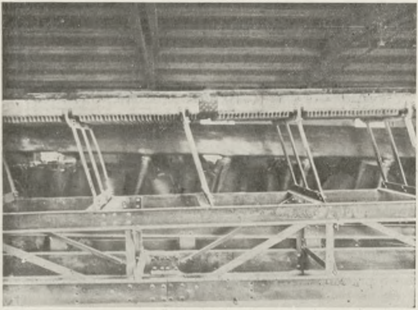
Chłodzenie cukru na przenośnikach żeberkowych jest, że się tak wyrażę, „wyczuwalne ręką". Przy ruchu drgawkowym przenośnika naprzód powietrze wchodzi pomiędzy żeberka, przy cofaniu się zaś ogrzane powietrze jest wypychane nową porcją chłodniejszego powietrza. W ten sposób, przez ciągłe stykanie się z nową porcją powietrza, sam przenośnik ochładza się szybciej, niż przy ruchu poślizgowym dla zwykłego „Kreissa", co odbija się dodatnio na obniżeniu temperatury cukru.

Co się tyczy temperatury cukru w worku, mogę zaznaczyć, że w roku zeszłym, przy warstwie cukru tej samej grubości na przenośniku, co w roku bieżącym i przy tych samych 70 metrach długości przenośników, wynosiła ona 70—75° C., a w roku bieżącym, przy tej samej długości przenośników

*) Gaz. Cukr. **67**, 1930 r., str. 626.

[1]) Gaz. Cukr. **65**, 1929 r., str. 620.

(łącznie z wprowadzoną długością 23 metrów przenośnika żeberkowego) temperatura cukru wynosiła 50—55° C. Oznaczone przeze mnie obniżenie temperatury na długości 23 metrów przenośnika żeberkowego jest znaczne, bo wynosi około 20° C.



Rys. 109.

Eksploatacji wynalazku p. inż. J. Krzętowskiego podjęła się firma: Bydgoska Fabryka Maszyn H. Löhnert.

STRESZCZENIE.

Autor opisuje przenośnik drgawkowy pomysłu inż. J. Krzętowskiego i wskazuje jego zalety (Rys. 109).

Ingénieur J. ZALESKI.

Le transporteur oscillant à ailettes inventé par l'Ingénieur J. Krzętowski.

Résumé.

L'auteur décrit le transporteur oscillant à ailettes inventé par l'Ingénieur J. Krzętowski et indique tous ses avantages (Fig. 109).

LXII

Inż. Jerzy ZALESKI.

Państwowa Szkoła Przemysłowa w Bydgoszczy.*)

Na zaproszenie dr. J. Czajkowskiego miałem możność zwiedzenia Państwowej Szkoły Przemysłowej w Bydgoszczy oraz asystowania przy ostatecznych egzaminach. Ponieważ szkoła ta przygotowuje w dużej liczbie materjał na przyszłych cukrowników, uważam za korzystne podać, do pewnego stopnia, sprawozdanie z tej mojej wycieczki, aby choć w części zapoznać czytelników tak z programem i celem szkoły, jak i z rezultatami, jakie szkoła osiągnęła.

Państwowa Szkoła Przemysłowa w Bydgoszczy utworzona została w r. 1923 w gmachu b. Szkoły Przemysłu Artystycznego, gdzie drogą rozmaitych przeróbek wewnętrznych wytworzyła lokal w zupełności nadający się na ten typ szkoły.

Urządzono więc odpowiednie laboratorja tak chemiczne, jak fizyczne i fotochemigraficzne i zreorganizowano działy: graficzny, ślusarski i stolarski, które istniały już przy Szkole Przemysłu Artystycznego.

Zasadniczo Szkoła posiada 2 wydziały:

I. Chemiczno-cukrowniczy,

II. Młynarski.

Poza tem istnieją:

a) Kurs Podmajstrzych i Majstrów Młynarskich,

b) Szkoła Rzemieślniczo-Przemysłowa,

c) Szkoła graficzna.

Celem wydziału chemiczno-cukrowniczego jest wychowanie techników ze specjalnością z cukrownictwa, gorzelnictwa, krochmalnictwa i syropiarstwa.

Warunkiem przyjęcia jest:

1. 7 oddziałów publicznej szkoły powszechnej, lub
2. 3 klasy szkoły średniej ogólnokształcącej,
3. całkowity kurs szkoły rzemieślniczo-przemysłowej, albo
4. odpowiednia liczba klas szkół równorzędnych.

Czas trwania nauki łącznie z obowiązującemi praktykami, z których dwie trwają po 4 tygodnie i —jedna pół roku, wynosi 4 lata.

Jak widać, poza ściśle technicznemi przedmiotami i zajęciami praktycznemi, wykładane są także nauki ogólnokształcące.

Po ukończeniu szkoły i złożeniu egzaminu uczniowie otrzymują tymczasowe świadectwo i zobowiązani są do odbycia jeszcze conajmniej

*) Gaz. Cukr., **67**, 1930 r., str. 8.

PLAN NAUKI

na wydziale Chemiczno-cukrowniczym.

KURS	I		II		III		IV	
Półrocze	1	2	1	2	1	2	1	2
Matematyka	8	8	4	4	—	—	—	—
Fizyka z ćwiczeniami	5	5	2	2	—	—	—	—
Chemja nieorganiczna	9	6	—	—	—	—	—	—
Chemja organiczna	—	—	4	4	—	—	—	—
Chemja analityczna	—	3	—	—	—	—	—	—
Preparatyka nieorganiczna	—	3	—	—	—	—	—	—
Preparatyka organiczna	—	—	—	—	—	—	—	—
Rysunek techniczny	5	5	3	3	—	—	—	—
Nauka elektryczności i początki elektrotechniki	—	—	1	1	—	—	—	—
Mechanika	—	—	3	3	3	3	—	—
Materjałoznawstwo	—	—	1	1	—	—	—	—
Analiza jakościowa	—	—	13	13	—	—	—	—
Analiza ilościowa	—	—	—	—	12	12	—	—
Mineralogja	—	—	1	1	—	—	—	—
Rysunek aparatury cukrowniczej	—	—	—	—	2	2	—	—
Części maszyn z obliczeniem i kreśleniem	—	—	—	—	2	2	—	2
Kotły, silniki parowe i spalinowe	—	—	—	—	2	2	—	—
Elektrotechnika ogólna	—	—	—	—	2	2	—	—
Ogólna technologja chemiczna (nieorganiczna)	—	—	—	—	3	3	—	—
Technologja cukrownictwa i gospodarka cieplna cukrowni	—	—	—	—	3	2	—	6
Technologja gorzelnictwa	—	—	—	—	2	3	—	—
Technologja krochmalnictwa i syropiarstwa	—	—	—	—	—	—	—	2
Technologja ogólna chemiczna (organiczna)	—	—	—	—	—	—	—	
Aparatura chemiczna ze szczególnem uwzględnieniem cukrowniczej aparatury z rysunkami	—	—	—	—	—	—	—	4
Prawoznaw. i zasady ekonomji polit.	—	—	—	—	—	—	—	2
Rachunkowość ogólna, rachunk. fabryczna i korespondencja	—	—	—	—	—	—	—	2
Organizacja pracy, kontrola fabryczna i kalkulacja fabryczna	—	—	—	—	—	—	—	3
Chemja fizyczna	—	—	—	—	—	—	—	2
Kontrola techniczna (bilans techn.) cukrowni	—	—	—	—	—	—	—	1
Analizy techniczne ogólne (wszelkie surowce, nawozy sztuczne, smary, produkty spożywcze)	—	—	—	—	—	—	—	6
Analizy techniczne specjalne (cukrown., gorzeln., krochmaln.)	—	—	—	—	—	—	—	6
Warsztaty ślusarsko-mechaniczne	4	4	—	—	—	—	—	—
Religja	1	1	1	1	1	1	—	—
Język polski	3	3	2	2	1	1	—	—
Historja powszechna i Polski, geografja powszechna i Polski	2	2	2	2	—	—	—	—
Język francuski lub niemiecki	2	2	2	2	—	—	—	—
Gimnastyka i hygjena	3	3	3	3	3	3	—	3
Razem godzin tygodniowo	40	43	40	40	36	36	—	41

rocznej praktyki poszkolnej w zakładach przemysłowych, stosownie do specjalności, poczem składają sprawozdanie w szkole i, w razie uznania ich za dojrzałych do wykonywania zawodu, otrzymują świadectwo ostateczne ukończenia szkoły i tytuł *„technik-chemik"*, lub na wydziale młynarskim *„technik-młynarski"*, — zależnie od zawodu.

Absolwenci wydziału chemiczno-cukrowniczego są przeznaczeni do pracy w ruchu, lub w laboratorjach cukrowni, krochmalni, gorzelni i syropiarni. Mogą jednak pracować w dziedzinie, w której nie są specjalizowani, dzięki ogólnemu technicznemu kierunkowi szkoły.

w r.:	1923/4	4/5	5/6	6/7	7/8
Liczba uczących się w szkole była:	92	221	240	292	314
z czego na wydziale cukr. i młyn.:	59	89	97	146	147
Liczba absolwentów na wydziale cukrowniczym i młynarskim:	—	—	—	32	24

Pod światłem kierownictwem Dyrektora Szkoły Przemysł. inż. Fr. Siemiradzkiego, przy energicznej współpracy i zdolnościach organizacyjnych Kierownika Wydziału Chemiczno-Cukrowniczego dr. J. Czajkowskiego—szkoła rozwija się znakomicie, wypuszczając coraz lepszy materjał techniczny.

Sale wykładowe, laboratorja chemiczne i warsztaty postawione są na odpowiednio wysokim poziomie.

Poza tem szkołę cechuje estetyczny wygląd zewnętrzny i wewnętrzny, wybitny ład i porządek oraz wysoki rygor.

Reasumując to wszystko, można twierdzić, że szkoła ta może stanąć w jednym rzędzie z pierwszorzędnemi szkołami europejskiemi tego typu.

W zakończeniu chcę na tem miejscu wyrazić podziękowanie WP. WP. Dyr. inż. Fr. Siemiradzkiemu, oraz dr. J. Czajkowskiemu, jak i wszystkim Profesorom Szkoły, z którymi miałem zaszczyt się zetknąć, za informacje, jakich mi udzielili, oraz za serdeczną gościnność w gmachu Szkoły.

STRESZCZENIE.

Autor zapoznaje czytelnika z historją powstania Państwowej Szkoły Przemysłowej w Bydgoszczy i szczegółowiej podaje organizację i program wydziału Chemiczno-Cukrowniczego, wypuszczającego techników do pracy w ruchu lub w laboratorjach cukrowni w charakterze młodszych chemików i zmianowych.

Ingénieur J. ZALESKI.

L'Ecole Industrielle d'Etat à Bydgoszcz.

Résumé.

L'auteur présente au Lecteur l'histoire de la formation de l'Ecole Industrielle d'Etat à Bydgoszcz et s'arrête plus longuement sur l'organisation et le programme de la section de chimie et de sucrerie, qui prépare des techniciens pour le travail dans les sucreries, en usine ou au laboratoire, en qualité de chimistes de campagne ou de chefs de fabrication.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze. Czerwiec 1930 r.

LXIII

Kursy przygotowawcze dla chemików kampanijnych.*)

Kursy przygotowawcze dla chemików i studentów wyższych uczelni, mających odbywać praktykę w cukrowniach, zapoczątkowane w r. 1907 przez ówczesnego kierownika C. L. C., dr. L. Nowakowskiego, kontynuowane z przerwą w latach wojny przez ś. p. dr. J. Babińskiego, a po wojnie wznowione przez P. inż. T. Śliwińskiego, prowadzone są przez C. L. C. w dalszym ciągu.

Urządzanie tego rodzaju kursów przygotowawczych okazało się wysoce celowem: angażowani dawniej w charakterze chemików kampanijnych młodzi ludzie okazywali się często materjałem zupełnie surowym, nieorjentującym się w czynnościach, jakie mają wypełniać, a nieraz nie znali najprostszych zasad przerobu buraków.

W interesie więc ogólnym cukrownictwa Centr. Laboratorjum Cukr. urządza corocznie tego rodzaju kursy przygotowawcze, na których adepci obowiązani są do przesłuchania wykładów technologji cukru (około 30 godzin) oraz do wykonania pewnej liczby ćwiczeń w zakresie potrzeb laboratorjum cukrowniczego. Ćwiczenia te są tak dobrane, że słuchacz musi przerobić sam najważniejsze analizy, wykonywane zazwyczaj w laboratorjum fabrycznem, jako to: oznaczanie cukru w krajance, w cukrze surowym, oznaczanie czystości soków i melasu, alkaliczności soków, zawartości wapna w sokach, analizę gazu saturacyjnego, oznaczanie *pH* i t. p.

Poza tem adept zapoznaje się z aparatami, stosowanemi w laboratorjum fabrycznem, np. z polarymetrem, refraktometrem, kolorymetrem Stammer'a i z innemi nowemi przyrządami.

Po zakończeniu kursu odbywa się kolokwium, podczas którego każdy z adeptów jest egzaminowany zarówno z wiadomości teoretycznych, jak i z odbytych ćwiczeń. Poza tem przez umiejętne stawianie pytań bada się jego zdolności orjentacyjne.

*) Gaz. Cukr. **67**, 1930 r., str. 415.

Jeżeli adept wykaże podczas kolokwium conajmniej dostateczną sumę wiadomości, dostaje zaświadczenie z ukończenia kursów z adnotacją: wynik dostateczny, dobry, lub b. dobry. O ile adept nie życzy sobie poddać się egzaminowi, dostaje zaświadczenie jedynie o uczęszczaniu na kursy.

Liczba uczęszczających na kurs jest ograniczona i zależna od zapotrzebowania cukrowni. Naprzykład w roku 1929 uczęszczało 26 słuchaczy, w tem 3 kobiety i 23 mężczyzn, w roku 1930 — 35 słuchaczy, w tem 7 kobiet i 28 mężczyzn.

Według kwalifikacyj było:	w r. 1929		w r. 1930	
inżynierów	5	40,8%	11	51,4%
absolwentów uniwersyt. . .	6		7	
studentów politechniki . .	12		10	
,, uniwersytetu . .	1		5	
absolw. szkoły przemysł. . .	2		2	
	26		35	

Otrzymało praktyki w cukrowni: w r. 1929 — 22 słuchaczy, w r. 1930 — 28 słuchaczy.

Stały rozwój kursów rokuje najlepsze nadzieje. W związku jednak ze stałem powiększaniem się liczby słuchaczy musieliśmy zaprzestać urządzania kursu w lokalu C. L. C. i przenieść do uprzejmie użyczonego nam pomieszczenia w Politechnice Warszawskiej.

Zakończyć chcę apelem do Dyrekcyj Cukrowni, aby w przyszłości, angażując praktykantów do laboratorjów fabrycznych, uskuteczniały to za naszem pośrednictwem, względnie, aby, angażując bezpośrednio, warunkowały przyjęcie przesłuchaniem kursów i odbyciem ćwiczeń.

W ten sposób będziemy mogli przyczynić się do dobrego i intensywnego funkcjonowania laboratorjów fabrycznych, dając cukrowniom praktykantów celowo przygotowanych do pracy.

Inż. Jerzy Zaleski.

STRESZCZENIE.

Autor podaje sprawozdanie z Kursów, urządzanych corocznie we wrześniu przez C. L. C., w celu przygotowania studentów starszych semestrów wydziałów chemicznych Politechniki i Uniwersytetu do objęcia stanowisk chemików kampanijnych w cukrowniach polskich.

Ingénieur J. ZALESKI.

Cours préparatoires pour les chimistes de campagne.

Résumé.

L'auteur donne un compte-rendu des cours, organisés annuellement au mois de septembre par le Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise dans le but de préparer les étudiants des sémestres avancés des facultés de Chimie de l'Ecole Polytechnique et de l'Université à entrer pour le temps de la campagne en fonctions de chimistes dans les sucreries polonaises.

Centralne Laboratorjum Cukrownicze.

LXIV

Inż. W. REICHER.

Sprawozdanie działu analitycznego C. L. C

Sprawozdanie obejmuje okres czasu od 1 października 1928 r. do 1 października 1931 r., t. j. 3 lata — 1928/29, 1929/30 i 1930/31.

Ilościowe zestawienie analiz podaje tablica I.

TABLICA I.

	Dla cukrowni i instytucyj cukrowniczych.		Dla firm postronnych		Razem	
	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń
W r. 1928/29 wykonano	512	1407	249	1222	761	2629
„ 1929/30 „	354	1513	260	855	614	2368
„ 1930/31 „	230	1334	123	495	354	1829

W tablicy II podane jest zestawienie analiz za okres sprawozdawczy z wyszczególnieniem analiz według rodzajów.

Dane zamieszczonych tablic wskazują na dość znaczny spadek liczby analiz, wykonanych w następujących po sobie latach okresu sprawozdawczego. Bliższe rozpatrzenie treści tablic wyjaśnia nam przyczyny tego zjawiska. Analizy, wykonywane przez dział analityczny C. L. C., w zależności od ich charakteru, podzielić można na dwie kategorje. Do pierwszej — zaliczyć można analizy tak zwane „stałe", których ilość rok rocznie

TABLI

Zestawienie analiz z lat **1928/29, 1929/30** *i* **1930/31,** *wyszczególnionych według*

RODZAJ MATERJAŁU ANALITYCZNEGO	1928/29 r.					
	cukrownicze		obce		razem	
	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń
Melasy, cukry, cukrzyce	30	74	52	75	82	149
Buraki, wysłodki	66	68	8	11	74	79
Materjały opałowe	95	305	63	226	158	531
Nasiona buraczane	24	264	11	110	35	374
Nawozy sztuczne	6	8	4	10	10	18
Smary, tłuszcze	2	10	33	157	35	167
Wody	7	221	9	99	16	320
Wapniaki, wapna, cegły ogniotrwałe	13	95	9	59	22	154
Osady, popioły, żużle	12	91	17	109	29	200
Ultramaryny	—	—	—	—	—	—
Tkaniny, worki, szpagat	1	9	38	349	39	358
Produkty na zawartość sacharyny	254	254	—	—	254	254
Metale	2	8	1	5	3	13
Różne	—	—	4	12	4	12
Razem	512	1407	249	1222	761	2629

ulega niewielkim jedynie wahaniom, a do których zaliczyć można analizy: materjałów opałowych, kamieni wapiennych, wapń, melasów, smarów, wód, nasion buraczanych i t. d.; do drugiej kategorji zaliczyć można analizy „niestałe", które w pewnych latach wykonywa się w dość znacznej nawet liczbie, w innych latach natomiast wcale ich niema. Do tej kategorji analiz w roku 1928/29 zaliczyć można: 254 analizy produktów cukierniczych na zawartość sacharyny, wykonane przez C. L. C. w związku z rozpoczętą propagandą konsumcji cukru, — oraz kilkadziesiąt analiz świeżych buraków na zawartość cukru, nadsyłanych do C. L. C. przez jedną cukrownię. Łączna liczba tych analiz o charakterze przypadkowym wynosiła w r. 1928/29 około 300.

W roku 1929/30 było około 100 analiz tego rodzaju, a m.: analizy

CA II.

rodzajów, z podziałem na analizy, wykonane dla cukrowni i dla firm postronnych.

1929/30 r.						1930/31 r.					
cukrownicze		obce		razem		cukrownicze		obce		razem	
analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń	analiz	oznaczeń
54	123	92	161	146	284	60	231	30	52	90	283
101	187	—	—	101	187	4	4	—	—	4	4
87	373	91	271	178	644	86	397	34	175	120	572
44	484	—	—	44	484	41	492	1	11	42	503
2	2	3	7	5	9	3	7	1	2	4	9
15	32	18	93	33	125	3	9	14	78	17	87
22	133	8	69	30	202	10	91	2	33	12	124
10	66	11	78	21	144	14	50	12	19	26	69
5	32	9	18	14	50	3	20	10	20	13	40
1	8	2	12	3	20	1	6	—	—	1	6
4	48	8	96	12	144	2	24	6	60	8	84
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	6	8	33	10	39	—	—	7	29	7	29
7	19	10	17	17	36	3	3	6	16	9	19
354	1513	260	855	614	2368	230	1334	123	495	353	1829

świeżych buraków dla wspomnianej wyżej cukrowni. W roku 1930/31 tego rodzaju analiz nie było wcale — tem się tłumaczy znaczny spadek w ogólnej liczbie analiz, podczas gdy ilość analiz „stałych" uległa nie bardzo znacznemu zmniejszeniu się, a m.: w r. 1928/29 wynosiła około 460, w r. 1929/30 — 500 i w r. 1930/31 — 350.

Ta tendencja jednak do spadku liczby analiz, wykonywanych zarówno dla cukrowni jak i dla firm postronnych, jest dość wyraźna, szczególnie w r. 1930/31, a główną przyczyną tego jest kryzys ekonomiczny i stąd ograniczanie wydatków w instytucjach przemysłowych i handlowych — w wyniku czego wykonywa się jedynie analizy najniezbędniejsze.

W roku 1930/31 wyraźny jest spadek analiz melasów, szczególnie nad-

syłanych przez firmy postronne, co jest wynikiem z jednej strony kryzysu, z drugiej — skupienia handlu melasem w rękach „Polskiego Melasu". Poza tem stwierdzić można również spadek liczby analiz materjałów opałowych dla firm postronnych, do czego w pewnej mierze przyczyniło się powstanie nowych pracowni analitycznych. Wiele również instytucyj, które nadsyłały do badania w C. L. C. znaczne ilości prób węgla, zainstalowało własne laboratorja do badania węgla — jednakże korzysta z usług C. L. C. w poszczególnych przypadkach, gdy chodzi o odpowiedzialniejsze analizy węgla, np. przy gwarancyjnych odbiorach instalacyj kotłowych lub też w przypadkach spornych.

W tych okolicznościach należy zwrócić uwagę na fakt, że liczba analiz materjałów opałowych, wykonanych dla cukrowni w okresie sprawozdawczym, nie uległa zmniejszeniu, a w porównaniu z latami poprzedniego okresu sprawozdawczego (od 1924/25 do 1927/28) wyraźnie zwiększyła się, pomimo kryzysu i pomimo tego, że niektóre z cukrowni, zainstalowały w swych laboratorjach własne urządzenia do badania wartości opałowej węgla. Zestawienie liczby analiz materjałów opałowych, wykonanych dla cukrowni we wspomnianych wyżej okresach czasu, — zamieszczone jest w tablicy III.

TABLICA III.

w latach	1924/25	1925/26	1926/27	1927/28	1928/29	1929/30	1930/31
Ilość analiz materjałów opałowych, wykonanych dla cukrowni	48	64	77	46	95	87	86

To zwiększenie się liczby analiz materjałów opałowych, wykonanych dla cukrowni, świadczy o wzroście zainteresowania dla spraw gospodarki cieplnej i o dążności do jak najekonomiczniejszej produkcji.

Co się tyczy badania smarów, to liczba ich analiz, wykonanych dla cukrowni, jest ciągle bardzo mała.

Zwyczajem sprawozdań poprzednich podajemy w tablicy IV poszczególne wyniki analiz węgla. Jednakże z posiadanych 456 analiz węgla podać możemy jedynie 100, gdyż zarówno cukrownie, jak i firmy postronne w bardzo wielu przypadkach, nie podają przy nadsyłaniu próby, ani pochodzenia węgla (kopalni), ani gatunku. Dlatego też w tem miejscu zwracamy się z apelem i prośbą do Dyrekcyj cukrowni o podawanie pochodzenia (kopalni) i gatunku prób węgla, nadsyłanych do C. L. C. do badania. Dzięki danym tym mógłby powstać bogaty materjał orjentacyjny, z którego korzystaćby mogły cukrownie przed zakupem węgla na kampanję.

Przy sposobności zaznaczamy, że C. L. C. odpowiada jedynie za wyniki badania, dotyczące nadesłanej próby węgla; nie ponosi natomiast odpowiedzialności za samo pobranie próby przez firmę nadsyłającą i mogącą stąd wyniknąć przypadkowość danych analizy.

TABLICA IV.

Zestawienie wyników badania węgli kamiennych.

Rok	Kopalnia	Gatunek	% wilgoci	% popiołu		Ciepło spalania (wartość górna)		Wartość opałowa (wartość dolna)	
				w pierwotnym	w suchym	w pierwotnym	w suchym	w pierwotnym	w suchym
1930	Bielszowice	groszek	3,35	5,01	5,18	7501	7761	7258	7530
,,	Brada	—	5,56	11,25	11,91	6703	7098	6468	6884
,,	Brzeszcze	—	7,73	12,68	13,74	6288	6815	6022	6577
1929	Charlotte	orzech III	2,78	7,08	7,28	7361	7572	7124	7347
1930	,,	grysik	5,17	6,93	7,31	7204	7597	6960	7372
,,	,,	groszek II	3,37	8,13	8,41	7261	7514	7025	7292
,,	Czeladź	miał	11,81	8,70	9,87	6082	6896	5817	6677
1928	Emma	miał	10,37	11,03	12,31	6397	7137	6143	6924
1929	,,	—	10,59	10,10	11,30	6496	7265	6240	7050
1930	Flora	miał	12,40	19,09	21,80	5336	6091	5095	5901
,,	,,	,,	10,18	11,69	13,02	6051	6737	5800	6526
,,	,,	,,	11,23	14,56	16,37	5776	6507	5529	6304
1928	Ferdynand	miał	13,97	9,84	11,44	5919	6881	5650	6666
1930	,,	groszek I	5,74	8,56	9,08	6664	7070	6422	6849
,,	,,	drobny	5,66	9,44	10,01	6660	7060	6420	6841
,,	,,	groszek	9,05	8,63	9,49	6527	7177	6273	6957
,,	,,	groszek	8,62	3,62	3,96	7002	7663	6737	7430
1931	,,	groszek	8,40	4,87	5,32	6858	7487	6597	7257
1929	Franciszek	—	9,91	13,77	15,28	6159	6836	5914	6631
1929	Gotthard	—	6,69	7,16	7,67	6987	7488	6738	7263
1930	,,	—	4,31	7,10	7,42	7151	7473	6909	7248
,,	,,	groszek I	3,08	4,37	4,51	7495	7733	7252	7501
,,	,,	—	6,53	8,32	8,90	6891	7373	6645	7152
,,	,,	groszek II	3 62	3,85	4,00	7583	7868	7337	7635
1930	Grodziec	kostka	17,46	3,79	4,59	6188	7497	5892	7240
1930	Hildebrand	—	3,19	12,14	12,54	7064	7297	6839	7084
,,	,,	groszek II	2,93	9,01	9,28	7316	7537	7084	7317
1930	Hoym	groszek	5,15	8,31	8,76	7009	7389	6769	7168
,,	,,	—	9,42	9,97	11,01	6507	7184	6254	6968
,,	,,	groszek	4,71	11,10	11,65	6751	7085	6519	6870
1929	Hugozwang	orzech Ia	4,57	9,72	10,18	6961	7294	6725	7075
1928	Juljusz	orzech II	13,12	5,20	5,99	6310	7263	6033	7010
1931	Jowisz	groszek	11,74	5,05	5,72	6372	7220	6100	6990
1928	Kazimierz	orzech II	12,29	3,60	4,10	6507	7419	6228	7161
,,	Karolina	—	4,56	8,14	8,52	7097	7436	6857	7214
1929	,,	drobny I	3,95	14,21	14,79	6382	6644	6159	6437
,,	Król	drobny II	5,26	6,02	6,36	7129	7525	6881	7298
1930	,,	miał	5,95	12,30	13,08	6547	6961	6313	6750
,,	,,	groszek I	3,63	8,09	8,40	7146	7415	6910	7193

Tablica IV. (ciąg dalszy).

Rok	Kopalnia	Gatunek	% wilgoci	%popiołu		Ciepło spalania (wartość górna)		Wartość opałowa (wartość dolna)	
				w pierwotnym	w suchym	w pierwotnym	w suchym	w pierwotnym	w suchym
1930	Król	groszek II	4,62	5,14	5,39	7190	7538	6943	7308
,,	,,	grysik	4,91	6,19	6,51	7076	7441	6830	7214
,,	,,	miał	8,42	9,78	10,68	6452	7045	6203	6828
,,	,,	—	4,77	8,26	8,67	7013	7364	6773	7142
,,	,,	groszek II	3,97	6,62	6,89	7227	7526	6986	7300
,,	,,	groszek I	4,67	5,75	6,03	7256	7612	7013	7384
1930	Kleofas	miał	6,83	10,16	10,91	6644	7131	6400	6915
1928	Królewskie Pole Zachodnie	drobny I	3,80	5,53	5,80	7272	7559	7028	7331
1929	Królewskie Pole Wschodnie	orzech I	3,54	9,17	9,51	7264	7530	7030	7310
1930	Królewskie Pole Wsch. i Półn.	groszek II	5,20	6,40	6,75	7081	7469	6836	7243
,,	,,	orzech Ia	5,24	5,88	6,21	7134	7528	6888	7300
,,	,,	kostka	4,76	3,96	4,16	7400	7770	7149	7537
1929	Lithandra	—	2,50	10,81	11,09	7123	7306	6898	7090
,,	,,	miał	7,13	12,72	13,70	6508	7008	6270	6798
1930	,,	groszek I	2,91	10,79	11,09	6971	7165	6744	6949
1931	,,	groszek I	3,19	4,37	4,52	7637	7889	7394	7657
1930	Laura	miał	9,34	15,34	16,92	5951	6564	5712	6362
,,	Leopoldyna	miał z grysikiem	12,16	10,82	12,32	5797	6599	5538	6386
1930	Matylda Pole Zach.	orzech II	4,86	7,28	7,65	7251	7621	7008	7396
1931	,,	groszek I	3,59	3,42	3,55	7654	7939	7407	7705
,,	,,	groszek II	3,31	5,06	5,23	7531	7789	7288	7558
1930	Matylda Pole Wsch.	orzech II	4,96	5,82	6,12	7395	7781	7149	7553
,,	,,	groszek I	3,53	3,72	3,86	7618	7897	7371	7664
,,	,,	groszek II	3,23	5,22	5,40	7532	7783	7290	7553
1929	Matylda	groszek II	3,48	9,35	9,69	7276	7538	7044	7318
1930	,,	groszek I	2,69	8,18	8,41	7215	7414	6983	7192
,,	,,	groszek II	3,20	10,80	11,16	6951	7181	6724	6965
1929	Maks	—	6,75	11,10	11,90	6486	6955	6246	6741
1930	,,	miał	10,31	10,55	11,76	6141	6847	5886	6632
1930	Menzel	grosz. I, II	5,06	8,46	8,91	6938	7308	6698	7087
1930	Mysłowice	groszek	9,79	5,30	5,87	6661	7384	6396	7156
1930	Paryż	miał	16,09	8,99	10,71	5780	6888	5502	6671
1928	Paweł	miał	9,14	11,17	12,30	6543	7201	6295	6988
1929	,,	—	3,84	8,62	8,96	7086	7369	6849	7148
1930	Piast	gruby	12,66	6,73	7,70	6151	7043	5879	6818
1928	Pokój	miał	9,33	12,41	13,69	6397	7056	6150	6846
1930	Polska	miał	14,63	9,25	10,84	5863	6868	5590	6652
1930	Pokój	groszek I	2,64	7,42	7,62	7376	7576	7142	7351

Tablica IV. (ciąg dalszy)

Rok	Kopalnia	Gatunek	% wilgoci	% popiołu		Ciepło spalania (wartość górna)		Wartość opałowa (wartość dolna)	
				w pierwotnym	w suchym	w pierwotnym	w suchym	w pierwotnym	w suchym
1930	Pokój	miał	4,47	13,78	14,42	6641	6952	6419	6744
,,	,,	miał	2,29	14,11	14,44	6853	7014	6635	6806
1931	,,	groszek I	2,65	11,11	11,41	7139	7333	6914	7118
1929	Renard	orzech III	12 54	10,53	12,04	6440	7364	6178	7150
1930	,,	orzech III	14 81	5,08	5,96	6146	7215	5865	6987
1929	Römer	—	12,80	7,89	9,05	6406	7347	6137	7126
1928	Saturn	groszek	12,59	5,49	6,30	6254	7171	5980	6944
1930	,,	miał	12,75	15,26	17,49	5473	6273	5221	6073
,,	,,	—	10,83	11,03	12,37	5942	6664	5686	6451
1929	Sójki	miał	13,59	7,74	8,96	5945	6880	5672	6659
,,	,,	groszek	11,09	7,92	8,90	6119	6878	5856	6657
1930	,,	—	6,08	12,06	12,84	6510	6922	6275	6711
1929	Walewska	groszek	4,38	10,57	11,05	6806	7118	6572	6902
1930	,,	groszek II	3,14	11,94	12,33	6778	6998	6553	6785
1929	Wawel	orzech	6,92	7,86	8,45	7001	7522	6725	7270
1930	,,	pospółka	4,40	10,18	10,65	6939	7258	6704	7041
,,	,,	—	3,78	18,39	19,11	6225	6470	6013	6273
1929	Wilhelm	groszek	5,12	8,12	8,56	6880	7251	6639	7029
1928	Wujek	drobny II	4,79	2,73	2,87	7501	7878	7246	7642
1929	,,	groszek	5,34	6,67	7,05	7053	7451	6806	7225
,,	,,	—	4,64	6,29	6,60	7238	7590	6995	7363
1930	,,	—	4,60	8,52	8,93	7014	7352	6776	7131
,,	,,	—	4,42	9,27	9,70	7021	7346	6785	7126

W następującej tablicy V zamieszczone są wyniki badania 115 prób nasion buraczanych.

Tablica VI podaje ogólne średnie dla nasion buraczanych z poszczególnych lat.

Z zestawienia średnich widać, iż naogół wielkość kłębków nasienia ma tendencję do zwiększania się (patrz kolumna I). Ze 100 kłębków kiełkował w r. 1929 znacznie mniejszy % aniżeli w latach 1930 i 1931. Ilość kiełków ze 100 kłębków, jak również z 1 *gr* kłębków w latach 1930 i 1931 jest mniej więcej jednakowa, a znacznie wyższa, niż w r. 1929. Wniosek, jaki z danych wymienionych wyprowadzić można jest następujący: w r. 1929 nasiona wykazały słabszą energję kiełkowania niż w latach 1930 i 1931. Bardziej szczegółowych wniosków z posiadanego materjału badawczego, dotyczącego nasion buraczanych, wysnuć nie można, gdyż stosunkowo niewiele cukrowni nadsyłało nam nasiona do badania, przyczem pewne cukrownie nadsyłały dużą liczbę prób nasion do badania, inne zaś — poszczególne jedynie próby, co nasuwać może przypuszczenie, iż nadsyłano do badania tylko próby nasion kwestjonowanej wartości.

TABLICA V.

Zestawienie wyników badania nasion buraczanych.

Rok	Firma nadsyłająca	Signum	Ilość kłębków w 1 *gr.* nasienia	Wilgoć %	Czystość	Na 100 kłębków wykiełkowało kłębków		Ilość kiełków ze 100 kłębków		Ilość kiełków z 1 *gr.* kłębków	
						po 6 dniach	po 14 dn.	po 6 dniach	po 14 dn.	po 6 dniach	po 14 dn.
1929	Cukrownia Chybie	198984	55	11,75	98,35	62	69	111	124	61	68
,,	,, ,,	198376	52	11,38	99,21	58	71	119	139	62	72
,,	,, Mała Wieś	—	70	9,68	90,72	40	50	61	77	43	54
,,	,, Przeworsk	125448	59	13,66	98,13	68	75	134	147	79	87
,,	,, ,,	193093	66	13,26	96,96	67	69	121	127	80	84
,,	,, ,,	181699	57	13,39	97,96	70	75	125	132	71	75
,,	Zamoyski w Podzamczu	—	51	15,41	99,40	68	73	158	165	81	84
,,	Hełczyński	Rataje	42	17,30	98,59	69	73	133	140	56	59
,,	,,	Malina	60	14,91	88,85	55	61	92	100	55	60
,,	,,	Byszew I	53	11,83	99,39	84	88	174	190	92	101
,,	,,	Byszew II	104	10,25	97,77	59	70	82	112	85	116
,,	,,	Skaszewo	37	11,20	96,60	66	73	151	162	56	60
,,	Cukrownia Przeworsk	188411	61	16,34	96,99	69	77	119	136	73	83
,,	,, ,,	137809	53	15,75	98,86	61	77	115	137	61	73
,,	,, ,,	133468	53	16,37	97,60	77	82	137	156	73	83
,,	,, ,,	140017	60	15,24	98,16	67	72	114	126	68	76
,,	,, ,,	138768	55	14,89	98,68	68	72	120	131	66	72
,,	,, ,,	150690	48	14,17	99,51	75	79	138	152	66	73
,,	,, ,,	z	46	13,94	98,39	73	76	160	172	74	79
,,	,, ,,	139175	56	14,88	98,74	81	84	159	166	89	92
,,	,, ,,	194506	62	11,20	98,63	64	76	124	146	77	91
,,	,, ,,	193329	51	14,57	98,26	60	68	142	159	72	81
,,	,, ,,	133694	48	13,85	99,28	66	76	134	154	61	74
,,	,, ,,	196092	54	13,28	98,05	67	79	137	158	74	85
,,	,, ,,	127019	51	15,30	97,43	68	82	131	156	67	80
,,	,, ,,	180433	58	14,96	97,70	73	80	141	148	82	86

1929	Cukrownia	Przeworsk	127319	48	14,66	97,07	86	86	176	178	84	85
„	„	„	136326	58	13,89	94,83	73	76	130	133	75	77
„	„	Żnin	139145	52	10,35	96,60	45	52	70	91	36	47
„	„	Przeworsk	268	57	14,16	97,33	75	80	128	138	73	79
„	„	„	122953	53	14,45	98,33	65	68	111	117	59	62
„	„	„	106536	71	14,05	97,16	50	55	90	97	64	69
„	„	„	140031	54	12,33	97,79	78	80	145	147	78	79
„	„	„	136326	61	9,98	94,02	52	63	93	109	57	66
1930	„	„	133624	50	14,30	98,50	81	86	175	188	87	94
„	„	„	131014	51	14,48	98,60	82	90	188	202	96	103
„	„	„	191541	51	14,22	98,65	68	77	141	157	72	80
„	„	Tuczno	199212	50	—	—	66	75	125	135	63	68
„	„	Strzyżów	Nr. 29	52	11,79	99,75	68	80	125	150	65	78
„	„	„	Nr. 170	56	11,54	99,50	68	80	123	144	69	81
„	„	„	Nr. 394	52	11,99	98,50	65	76	116	139	60	72
„	„	„	Nr. 442	48	11,83	99,35	74	86	142	165	68	79
„	„	„	Nr. 384	42	13,98	99,24	82	85	175	180	74	76
„	„	„	Nr. 618	44	13,91	99,76	81	87	164	175	72	77
„	„	„	Nr. 820	48	13,41	99,67	86	95	185	204	89	98
„	„	Tuczno	131451	50	16,17	98,30	71	81	121	138	61	69
„	„	„	133991	56	16,73	98,70	59	69	93	107	52	60
„	„	„	191167	50	16,72	98,60	57	71	100	121	50	61
„	„	Przeworsk	134481	47	14,87	98,45	76	79	153	163	72	77
„	„	„	191195	44	15,27	98,90	76	82	160	177	70	78
„	„	„	137965	50	13,75	99,25	84	89	180	194	90	97
„	„	„	193424	43	13,68	99,50	79	88	169	184	73	79
„	„	„	184095	44	13,84	99,65	83	91	178	199	78	88
„	„	Tuczno	187473	56	15,27	98,90	74	79	124	133	69	74
„	„	„	181660	50	14,43	98,80	81	88	161	175	80	88
„	„	„	138265	54	14,98	99,35	78	81	135	149	73	80
„	„	Przeworsk	182583	46	14,12	99,50	88	92	210	216	97	99
„	„	„	139053	43	13,53	98,40	88	90	180	184	77	79

Tablica V. (ciąg dalszy).

Rok	Firma nadsyłająca	Signum	Ilość kłębków w 1 *gr.* nasienia	Wilgoć %	Czystość	Na 100 kłębków wykiełkowało kłębków		Ilość kiełków ze 100 kłębków		Ilość kiełków z 1 *gr.* kłębków	
						po 6 dniach	po 14 dn.	po 6 dniach	po 14 dn.	po 6 dniach	po 14 dn.
1930	Cukrownia Przeworsk	19580	58	14,69	99,00	89	92	180	187	104	108
”	” ”	—	53	14,56	99,20	90	92	182	187	96	99
”	” Tuczno	197778	46	15,03	99,20	85	87	173	186	80	86
”	” Garbów	K 29	46	15,60	99,00	83	85	169	175	78	81
”	” Strzyżów	L 29	35	14,92	99,50	88	90	192	199	67	70
”	” ”	420—440	57	9,85	98,65	82	85	155	163	88	93
”	” ”	500—520	67	10,12	95,90	64	71	118	128	79	86
”	” ”	520—540	61	9,63	96,65	69	73	127	133	77	81
”	” ”	640—660	54	9,46	97,60	76	80	146	161	79	87
”	” ”	700—720	49	9,89	98,70	83	85	169	182	83	89
”	” ”	740—760	51	9,69	98,45	78	87	147	159	75	81
”	” ”	780—800	52	9,28	98,20	83	84	161	166	84	86
”	” Przeworsk	192487	54	14,41	98,30	75	79	138	149	69	80
”	” Strzyżów	900—920	51	9,09	99,25	94	94	210	213	107	109
”	” Cielce	Nr. 1	49	12,13	99,10	78	82	146	152	72	74
”	” ”	Nr. 2	45	12,14	99,40	85	85	172	181	77	81
”	” Przeworsk	186914	55	14,53	98,15	76	81	139	146	76	80
”	” Babino Tomachowo	112413	53	13,80	98,95	91	92	195	198	103	105
1931	” Przeworsk	135727	53	14,73	98,15	83	87	148	156	78	83
”	” ”	185141	51	14,06	97,85	74	81	136	148	69	75
”	” Horodenka	135748	45	14,35	98,95	94	96	200	206	90	93
”	” ”	194691	45	12,68	99,50	97	98	226	230	102	104
”	” ”	191839	57	11,32	98,25	80	83	154	158	88	90
”	” ”	191984	50	10,90	99,10	86	88	158	163	79	82
”	” Przeworsk	182825	50	13,45	99,30	72	78	134	145	67	73
”	” ”	192560	47	15,01	98,35	75	81	132	145	62	68
”	” ”	101636	39	16,92	99,00	82	86	168	174	66	68
”	” ”	197742	47	14,52	98,70	79	83	156	164	73	77
”	” ”	131366	51	12,64	99,25	93	93	178	181	95	96
”	” ”	193414	49	13,37	99,0	80	87	175	187	85	91

1931	Cukrownia	Przeworsk	185808	56	15,98	97,50	69	74	125	133	70	74
,,	,,	,,	188422	50	15,71	98,50	77	81	141	148	71	74
,,	,,	,,	111726	54	15,73	97,55	75	78	149	153	80	83
,,	,,	,,	189696	51	16,05	98,00	77	85	156	168	80	86
,,	,,	,,	137977	52	10,76	99,35	79	82	139	147	72	76
,,	,,	,,	125109	50	9,68	99,15	81	83	142	148	71	74
,,	,,	,,	180083	57	9,50	98,20	81	84	151	158	86	90
,,	,,	Strzyżów	134980	53	9,20	97,25	79	80	156	158	83	84
,,	,,	,,	180380	53	9,02	97,25	73	77	147	152	78	81
,,	,,	,,	180361	56	9,10	98,75	77	80	137	144	77	81
,,	,,	Horodenka	138203	55	11,10	96,25	76	81	129	140	71	77
,,	,,	Lublin	132911-125011	47	15,40	99,00	72	79	156	171	73	80
,,	,,	Przeworsk	100722	40	14,90	98,25	79	80	177	182	71	73
,,	,,	Lublin	185777	53	14,64	97,75	77	80	144	147	76	78
,,	,,	Mała Wieś	195661	65	7,86	97,50	71	73	113	115	73	75
,,	,,	,, ,,	124630	53	7,33	97,75	79	83	141	151	75	80
,,	,,	,, ,,	115052	45	7,92	98,50	86	88	155	158	70	71
,,	,,	Zakrzówek	102769	48	14,35	99,55	—	—	—	—	—	—
,,	,,	Lublin	141536	46	13,84	98,75	84	88	171	176	79	81
,,	,,	Przeworsk	189967	45	15,19	98,50	90	93	195	205	88	92
,,	,,	,,	138413	46	14,26	99,50	94	96	207	211	95	97
,,	,,	Leśmierz	7	46	14,20	98,70	79	81	147	152	68	70
,,	,,	,,	M	53	15,93	98,00	75	77	126	132	67	70
,,	,,	,,	n	48	14,07	98,60	86	90	181	188	87	90
,,	,,	Przeworsk	105223	51	14,78	99,45	85	86	158	164	81	84
,,	,,	Lublin	106539	51	14,63	98,40	80	82	152	155	77	79
,,	,,	Strzyżów	—	37	9,31	97,60	84	86	174	178	64	66

TABLICA VI.

	Ilość kłębków w 1 *gr.* nasienia	Na 100 kłębków wykiełkowało		Ilość kiełków ze 100 kłębków		Ilość kiełków z 1 *gr.* kłębków	
		po 6 dn.	po 14 dn.	po 6 dn.	po 14 dn.	po 6 dn.	po 14 dn.
	I	II		III		IV	
r. 1929	56	66	73	126	139	71	78
r. 1930	50	78	84	156	165	78	83
r. 1931	47	81	84	156	173	73	81

W tablicy VII zestawione są wyniki analiz 24 prób kamienia wapiennego. Wśród wapniaków tych przeważają gatunki najlepsze o zawartości węglanu wapnia ($Ca\ CO_3$) od 97 do 99%.

W lecie roku 1931 ukończona została budowa wielkich zbiorników melasowych „Polskiego Melasu" w Gdyni. Przed napełnieniem zbiorników tych melasem, do C. L. C. nadsyłane były próby melasów z poszczególnych cukrowni celem zanalizowania; dzięki posiadaniu wyników analiz można było wyeliminować melasy nieodpowiednie, których obecność w zbiorniku mogłaby popsuć całą jego zawartość.

Tablica VIII zawiera wyniki analiz 25 prób melasów z różnych cukrowni.

Analizy wykonane były w czerwcu 1931 r., a więc po upływie 6 lub 18 miesięcy od chwili ukończenia kampanji lat 1930/31 względnie 1929/30. Większość melasów okazała się dobrze przechowana, o czem świadczy niewielka zawartość cukru przemienionego. Jedynie kilka prób zawierało większe ilości cukru przemienionego. Poza opisanemi wyżej analizami o charakterze masowym, podajemy kilka ciekawszych wyników badania różnych produktów.

Analiza szarego mydła, zafałszowanego skrobią.

Substancyj tłuszczowych	34,26%
Popiołu	15,90%
SiO_2 z popiołu	0,10%
Substancyj organicznych nierozpuszczalnych w alkoholu	11,41% (skrobia!)

TABLICA VII.

Zestawienie analiz kamieni wapiennych.

Rok	Pochodzenie kamienia wapiennego	Wyniki analizy								Z wyliczenia		
		CaO	MgO	$Fe_2O_3+Al_2O_3$	SiO_2	CO_2	SO_3	Wilgoć	Nieoznaczone	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$CaSO_4$
1929	„Księżka Góra", wojew. Kieleckie, Chęciny II.	54,85	0,48	0,31	0,64	43,56	0,04	0,11	—0,01	97,85	1,00	0,07
„	„Balkowa", wojew. Kieleckie, Sitkówka	55,41	0,28	0,07	0,26	43,81	ślady	0 09	—0,08	98,91	0,59	ślady
„	Z pod Wielunia „górny pokład"	51,81	0,49	1,29	4,73	41,15	0,07	0,23	—0,23	92,80	1,02	0,12
„	Z pod Wielunia „dolny pokład"	50,24	0,42	0,94	8,12	39,85	0,05	0,16	—0,22	90,01	0,87	0,09
„	„Księżka Góra", wojew. Kieleckie, Chęciny II	54,79	0,46	0,50	0,53	43,49	0,03	0,10	—0,10	97,76	0,96	0,05
„	„Czarnowska Góra", wojew. Kieleckie	54,18	0,86	1,07	0,37	43,46	ślady	—	—0,06	96,57	1,79	ślady
„	Tokarnia-Zamczysko	53,86	0,67	1,23	1,00	42,90	0,19	—	—0,15	95,90	1,40	0,32
„	Tokarnia-Zamczysko	55,28	0,42	0,10	0,13	43,79	0,09	0,11	—0,08	98,55	0,88	0,15
„	„Laskowa Góra", wojew. Kieleckie	53,40	0,68	0,52	2,38	42,53	0,19	0,26	—0,04	95,07	1,41	0,32
„	„Biel" w Opocznie	55,05	0,39	0,30	0,34	43,60	0,06	0,17	—0,09	98,18	0,82	0,10
„	„Jaworznia". Szpat wapienny, wojew. Kieleckie	55,64	0,18	0,08	0,14	43,85	0,03	0,05	—0,03	99,30	0,38	0,05
1930	„Zofja" w Miedzianem	55,05	0,33	0,49	0,37	43,55	ślady	0,07	—0,14	98,24	0,69	ślady

TABLICA VII (ciąg dalszy).

Rok	Pochodzenie kamienia wapiennego	Wyniki analizy								Z wyliczenia		
		CaO	MgO	$Fe_2O_3+Al_2O_3$	SiO_2	CO_2	SO_3	Wilgoć	Nieoznaczone	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$CaSO_4$
1930	„Jaworznia", wojew. Kieleckie	55,33	0,21	0,34	0,25	43,65	ślady	0,06	—0,16	98,75	0,45	ślady
„	„Sokołów", wojew. Kieleckie, Chęciny	53,70	0,48	1,54	1,17	42,60	0,13	0,25	—0,13	95,68	1,01	0,22
„	„Wyczółki", Małopolska Wsch.	55,15	0,23	0,66	0,22	43,55	0,04	Liczone na suchy	—0,15	98,43	0,49	0,06
„	„Dubowce", Mało polska Wsch.	54,63	0,26	0,85	0,94	43,12	0,05	„	—0,15	97,46	0,55	0,09
„	„Niżniów", Małopolska Wsch. .	55,35	0,20	0,44	0,21	43,63	0,03	„	—0,14	98,76	0,42	0,05
„	„Góra Mała", Krzemieniec . .	40,16	0,22	0,28	27,37	31,72	0,05	0,04	—0,16	71,64	0,46	0,07
„	Góra Średnia", Krzemieniec . .	39,70	0,15	0,21	28,25	31,28	0,07	0,08	—0,26	70,76	0,32	0,12
„	„Góra Wielka", Krzemieniec .	40,29	0,15	0,27	27,21	31,76	0,04	0,06	—0,22	71,88	0,32	0,07
1931	Wapniak z Belgji	55,30	0,20	0,30	0,40	43,61	0,03	0,09	—0,07	98,66	0,42	0,05
„	„Sokołów", wojew. Kieleckie, Chęciny	54,15	0,52	0,25	1,80	43,01	0,10	—	—0,17	96,52	1,09	0,17
„	„Wolica", wojew. Kieleckie, Chęciny	54,42	0,29	0,21	1,97	42,97	0,12	—	—0,02	96,99	0,50	0,20
„	„Bełkowa", wojew. Kieleckie, Sitkówka	55,57	0,13	0,43	0,12	43,72	0,05	0,03	+0,05	99,10	0,27	0,09

TABLICA VIII.

Zestawienie wyników badań melasów z cukrowni, wykonanych w lecie r. **1931**, *w związku z pierwszem napełnieniem nowozbudowanych zbiorników melasowych w Gdyni.*

Nr. kolejny	Data	Polaryzacja bezpośrednia	Brix piknometryczny (rozc. 1:1)	Czystość Q	Odczyn pH	Cukier przemieniony %
1	16.VI 1931	51,4	80,0	64,2	8,0	0,53
2	,, ,,	51,5	80,0	64,3	7,7	0,55
3	,, ,,	50,4	76,5	65,9	7,5	0,37
4	17.VI ,,	44,7	74,5	60,0	7,5	2,36
5	,, ,,	47,8	77,5	61,7	7,3	1,45
6	,, ,,	43,3	73,5	58,9	7,3	3,36
7	19.VI ,,	49,0	78,8	62,2	8,0	0,26
8	,, ,,	50,5	78,1	64,7	8,0	0.14
9	,, ,,	50,3	77,8	64,7	8,0	0,16
10	20.VI ,,	—	—	—	—	0,14
11	,, ,,	—	—	—	—	0,14
12	,, ,,	—	—	—	—	0,08
13	,, ,,	—	—	—	—	0,11
14	,, ,,	—	—	—	—	0,15
15	,, ,,	—	—	—	—	0,11
16	26.VI ,,	49,4	78,8	62,7	8,1	0,27
17	,, ,,	51,1	78,9	64,8	—	0,35
18	,, ,,	51,0	78,9	64,6	—	0,31
19	,, ,,	50,5	78,6	64,2	—	0,78
20	,, ,,	50,5	78,6	64,2	—	0,87
21	,, ,,	51,0	78,3	65,1	—	0,92
22	,, ,,	51,0	78,3	65,1	—	0,99
23	,, ,,	48,8	77,3	63,1	—	0,12
24	,, ,,	48,8	77,2	63,2	—	0,05
25	,, ,,	48,7	76,5	63,7	—	0,24

Analiza wody ze studni artezyjskiej z jednej cukrowni *z województwa Kieleckiego.*

Suchej substancji	1004,5	*mg/l*
Straty przy prażeniu . . .	16,7	,,
Pozostałości po prażeniu . .	987,8	,,
CaO	2,8	,,
MgO	1,8	,,
Na_2O	538,8	,,
K_2O	9,6	,,
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,7	,,
CO_2 z kwaśnych węglanów . .	651,2	,,
CO_2 z węglanów	30,8	,,
SO_3	55,2	,,
Cl	9,1	,,
SiO_2	8,3	,,
Utlenialność w *mg* $KMnO_4$.	14,4	,,
pH	8,4	(alkaliczna na fenoloftaleinę)

Mamy tu więc do czynienia z rodzajem wody o charakterze alkalicznej wody mineralnej, której głównym składnikiem jest kwaśny węglan sodu.

Analizy popiołów różnych gatunków węgla, stosowanych przez jedną z cukrowni, wykonane w związku ze zjawiskiem wytapiania się obmurowań palenisk kotłowych[1]).

	Popiół węgla z kopalni:				
	Charlotte	Gothard	Matylda Zach.	Król	Matylda Wsch.
Fe_2O_3 %	11,53	17,62	15,46	16,85	21,60
Al_2O %	20,61	10,26	20,12	20,21	17,49
CaO %	17,23	20,41	11,22	6,17	8,96
MgO %	4,39	9,28	5,66	3,40	4,65
SiO_2 %	29,19	18,34	33,29	42,25	32,62
SO_3 %	12,31	16,38	10,16	6,13	9,27
CO_2 %	3,03	5,52	1,54	3,24	2,97
Nieoznaczone %	1,71	2,19	2,55	1,75	2,44
Temp. topl. °C	1180—1220	1165—1190	1172—1192	1138—1165	1280—1315

Popioły, otrzymane z węgli z kopalni „Charlotte" i „Gothard", należy uważać za bardzo skłonne do stapiania się i nadgryzania obmurowania paleniska kotłowego. Popioły, otrzymane z węgli z kopalni „Król" i „Matylda Wschodnia", — uważać należy za mało do tego skłonne; popiół zaś, otrzymany z węgla z kopalni „Matylda Zachodnia", — zajmuje miejsce pośrednie pomiędzy wymienionemi wyżej.

Analiza cegły szamotowej do pieców wapiennych.

SiO_2	65,04%
Al_2O_3	31,58%
Fe_2O_3	1,92%
CaO	0,38%
MgO	0,23%
$Na_2O + K_2O$	0,75%
Punkt topliwości	Nr. 32 stożka Segera.

Niezależnie od opisanych analiz, w C. L. C. wykonano szereg prac, odbiegających od zwykłej analizy technicznej, o charakterze już bardziej badawczym, których wyniki, podawane wraz z orzeczeniem, były ekspertyzami, dotyczącemi różnych nienormalnych zjawisk, występujących w czasie fabrykacji. Większość badań takich dotyczyła tak zwanych „*osadów*", t. j. substancyj mineralnych lub organicznych, czy też jednych i drugich razem, które mają tę własność, że powstają i gromadzą się w miejscach najmniej spodziewanych i często mogą być przyczyną różnych i dość poważnych zaburzeń w biegu fabrykacji.

Część badań opisana jest już w niniejszym zbiorze prac, w następujących artykułach: Prof. K. Smoleński: „O niektórych miejscach występowania żabiego skrzeku w cukrowniach", — Prof. K. Smoleński i inż. W. Reicher: „Niezwykły osad z turbokompresora gazu saturacyjnego", — Prof. K. Smoleński i inż. W. Reicher: „Niezwykłe osady z wysączyn kotłów parowych", — Inż. W. Reicher: „O inwertowanych syropach cu-

[1]) Patrz Nr. LII niniejszych Prac.

krowych". Inne z ciekawszych przypadków opisane będą w oddzielnym artykule — ograniczymy się więc tutaj jedynie do podania wyników analitycznych i krótkich wzmianek.

1. *Analiza osadu z płaszcza suszarni wysłodków „Imperial".*

Wilgoci hygroskopijnej	2,17%
Wody chemicznie związanej i CO_2	8,65%
Subst. nieorgan. nierozpuszczalnych w HCl	0,06%
„ organ. „ „	0,62% (węgiel)
CaO	0,06%
Fe_2O_3	83,45%
FeO	3,40%
SO_3	1,28%

2. *Osad z komunikacji sokowej po III saturacji.*

Wilgoci	0,25%
CaO	51,48%
MgO	0,23%
SiO_2	0,11%
$Fe_2O_3+Al_2O_3$	0,51%
CO_2	40,16%
SO_3	0,41%
Niecukr. org.	5,55%
Cukru	1,30%

Jak wykazuje analiza — głównym składnikiem osadu jest węglan wapnia $CaCO_3$.

3. *Osad z kollów.*

	niskiego ciśnienia	wysokiego ciśnienia
Smaru wyekstrahowanego benzolem	23,19%	42,49%

4. *Analizy osadów.*

	Z rur i wentyli po II sat. przed zagrzewaczami	Z pompy po II sat. przed zagrzewaczami
Wilg.	0,79%	0,23%
$Ca^{\cdot\cdot}$	37,48%	37,95%
$Mg^{\cdot\cdot}$	0,08%	0,08%
$Fe_2O_3+Al_2O_3$	0,35%	0,33%
CO_3''	53,18%	55,15%
SO_3''	2,66%	1,11%
SO_4''	0,34%	0,17%
SiO_2	0,04%	0,05%
Subst. org.	5,08%	4,93%
	Z wyliczenia	
$CaCO_3$	88,32%	91,58%
$MgCO_3$	0,28%	0,28%
$CaSO_3$	3,99%	1,67%
$CaSO_4$	0,48%	0,24%

Osady te są bardzo zbliżone do siebie: obok przeważającej ilości węglanu wapnia — zawierają pewne ilości siarczynu wapnia. Osady te były bardzo twarde i zbite i usuwanie ich napotykało na duże trudności.

5. W jednej z cukrowni w czasie kampanji występowało zjawisko przepalania się rurek w kotle wodnorurkowym. Przyczyną tego okazał się osad powstały na rurkach, twardy, krystaliczny, grubości około 1 *mm*. Osad ten zawierał, jak wykazało badanie, następujące składniki:

CaO	40,62%
SO_3	56,25%

poza tem stwierdzono obecność niewielkich ilości MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 i CO_2. Osad ten zawierał więc około 96% siarczanu wapnia ($CaSO_4$), który, jak wiadomo, jest bardzo szkodliwy, daje bowiem na powierzchniach ogrzewalnych osady ścisłe, źle przewodzące ciepło i przez to powodujące przegrzewanie i przepalanie powierzchni ogrzewalnych.

6. Poniżej podajemy wyniki badania następujących osadów:

a) z rurek kotła wodnorurkowego i komunikacji parowej,

b) z wodniarki, zbierającej wody kondensacyjne, przez którą przechodzi również w razie potrzeby woda zimna do kotłów. Obecność tych osadów stwierdzono w jednej z cukrowni podczas remontu po kampanji.

	Osad z rurek kotła i komunikacji parowej	Osad z wodniarki
Olejów mineralnych	38,80%	40,30%
Subst. asfaltowych	0,50%	—
Tłuszczów	0,30%	0,40%
Subst. organicznych niewykrystalizowanych i wody	12,44%	3,08%
SiO_2	10,18%	12,19%
Fe_2O_3	33,71%	9,84%
CaO	1,08%	14,00%
MgO	0,92%	5,21%
SO_3	0,51%	0,73%
CO_2	1,56%	14,25%

7. W czasie kampanji w jednej z cukrowni miał miejsce przypadek wgniatania się rur płomienicowych kotłów parowych. Kotły, w których to wystąpiło, zatrzymano i spuszczono wodę. Zbadanie wnętrza jednego z kotłów dało następujące wyniki:

a) na rurze płomienicowej stwierdzono obecność znacznej ilości osadu mineralno-organicznego,

b) na dnie czołowem kotła, nad lustrem wody, znaleziono znaczne ilości sypkiego, brunatnego osadu,

c) w tym samym czasie w automacie pary powrotnej stwierdzono obecność ciemnego osadu mazistego. Próby tych osadów poddano analizie, jak również zbadano próbę wody (*d*) ze wspomnianego wyżej kotła.

a) *Osad z płomienicy* przedstawiał mieszaninę dwóch rodzajów osadu: lekkiego, dość subtelnie rozproszonego, zabarwionego na kolor brunatny, błotka oraz twardych kawałków, o wyglądzie zwykłego osadu

z powierzchni ogrzewalnych kotłów parowych, lecz zabarwionego na kolor ciemny. Te dwa rodzaje osadów zostały rozdzielone przez dekantację i oddzielnie zbadane. Skład lekkiej części osadu był następujący:

Smarów i tłuszczów	5,2%
Subst. rozpuszczalnych w alkoholu	8,2%
Popiołu	11,6%
Innych subst. organicznych	75,0%

Te „inne substancje organiczne" zostały obszernie zbadane i głównym składnikiem ich okazały się substancje humusowe.

Analiza „twardych kawałków" osadu dała następujące wyniki:

Substancyj organicznych i CO_2	36,6%
SiO_2	7,0%
Fe_2O_3	6,0%
Al_2O_3	1,2%
CaO	24,0%
MgO	2,6%
SO_3	20,1%
Nieoznaczonych	2,5%

Zawartość znacznych ilości SO_3 i CaO w mineralnej części osadu świadczy o tem, iż zawierał on znaczne ilości siarczanu wapnia (gipsu), pochodzącego najpewniej z „wody zimnej", którą kocioł zasilano.

b) Osad z dna czołowego kotła z nad lustra wody zbadano podobnie, jak lekką część osadu pierwszego i głównym jego składnikiem okazała się również substancja z rodzaju substancyj humusowych.

c) Skład *osadu z automatu pary powrotnej* był następujący:

Wody	7,1%
Olejów mineralnych, smarnych	87,0%
Tłuszczów i kwasów tłuszczowych	4,3%
Substancyj nierozpuszczalnych w benzolu	1,5%.

d) Próba zbadanej *wody kotłowej* zawierała 695 *mg/l* zawiesiny barwy ciemno-brunatnej o charakterze podobnym do „lekkiej części" zbadanego osadu pierwszego i — do osadu drugiego. Utlenialność wody wynosiła 1043 $mg\ KMnO_4/l$, a więc była znaczną, co świadczyło o dużej zawartości rozpuszczonych substancyj organicznych, potwierdzonej następnie znaczną „stratą przy prażeniu" (702 *mg/l*) „suchej pozostałości" wody.

Zwykła analiza wody badanej dała wyniki następujące:

Suchej pozostałości	1087	*mg/l*
Pozostałości po prażeniu	385	„
Straty przy prażeniu	702	„

W suchej pozostałości znaleziono:

$SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$	20	*mg/l*
CaO	148	„
MgO	31	„
SO_3	21	„

Pozatem badana woda dawała wyraźną reakcję z α-naftolem, jednakże badanie polarymetryczne i oznaczenie zdolności redukcyjnej wody wykazały zaledwie znikome ilości cukru; *pH* wody wynosiło 6,4. Odkładając bardziej szczegółowe omówienie opisanych przypadków do osobnego artykułu, pragniemy zwrócić uwagę na pewne fakty, rzucające się w oczy przy rozpatrywaniu poszczególnych wyników opisanych badań.

1) W kotłach parowych i wodniarkach były stwierdzone pewne, czasami dość znaczne, ilości olejów mineralnych.

2) Na powierzchniach ogrzewalnych kotłów parowych stwierdzano obecność osadów nieorganicznych — często siarczanu wapnia (gipsu).

3) W kotłach parowych stwierdzono obecność substancyj humusowych, które mogą pochodzić z rozkładu cukru.

Świadczyłoby to o tem, że:

1) para powrotna z cylindra maszyny parowej niedostatecznie bywa odoliwiana, bądź też stosuje się nieodpowiednie smary, ewentualnie w nadmiernych ilościach;

2) bywa stosowana do kotłów nieodpowiednia woda zimna, czy też nieodpowiednio oczyszczona;

3) obecność substancyj humusowych w kotle, o ile pochodzą one z rozkładu cukru, raz jeszcze świadczy o tem, jak bardzo ważną jest skrupulatna kontrola wód kondensacyjnych na zawartość cukru.

Na zakończenie sprawozdania niniejszego pragnę serdecznie podziękować Panu Profesorowi K. Smoleńskiemu za kierownictwo w pracy i rady, z których korzystałem w czasie wykonywania opisanych badań.

STRESZCZENIE.

Autor, jako kierownik działu analitycznego C.L.C., podaje sprawozdanie z działalności tego działu w latach 1928/29—30/31. W tablicach I i II podane są zestawienia liczby analiz i oznaczeń analitycznych, z podziałem ich na poszczególne rodzaje analizowanych materjałów; główne pozycje stanowią materjały opałowe i nasiona buraczane. W tablicy IV zestawione są wyniki analiz węgli kamiennych; w tablicy V — badania nasion buraczanych; w Tablicy VII — wapniaków; w Tablicy VIII — melasów. Dalej przytoczone są wyniki ciekawszych analiz innych materjałów, np. popiołów z węgli kamiennych, cegły szamotowej i t. p. Przytoczone są wreszcie analizy różnych ciekawych osadów, nadesłanych przez cukrownie, w tej liczbie — kilka analiz osadów z kotłów parowych.

Ingénieur W. REICHER.

Compte-rendu de la section analytique du Laboratoire Central de l'Industrie Sucrière Polonaise.

Résumé.

En qualité de chef de la section analytique du Laboratoire Central, l'auteur donne un compte-rendu de l'activité de cette section en 1928/29 et 1930/31. Les Tables I et II contiennent les données sur le nombre des analyses et des déterminations analytiques; ces données sont groupées d'après le genre des matières analysées; les combustibles et les graines de betteraves constituent les matières principales. La Table IV donne les analyses des charbons, la Table V — les résultats des essais des graines de betteraves, la Table VII — les analyses des calcaires, la Table VIII — les analyses des mélasses.

On communique ensuite les résultats les plus intéressants des analyses d'autres matières, par exemple des cendres de charbons, des briques réfractaires et d'autres. On présente enfin les analyses de plusieurs dépôts intéressants, envoyés par les sucreries; parmi ces dépôts on trouvera plusieurs dépôts formés dans les chaudières à vapeur.

SPIS RZECZY.

TABLES DES MATIERES.

SPIS RYSUNKÓW

LISTE DES FIGURES

Główne, zauważone pomyłki druku.

Strona	Wiersz	Wydrukowano	Powinno być
24	10 od dołu	prof. Kapecky	prof. O. Kopecký
26	15 od dołu	(CO)	(CO_2)
49	10 od góry	cukra	cukru
52	13 od góry	błotniarek i	błotniarek;
72	10 od dołu	wagowem 1 : 1	26 $g/100\ cm^3$
106	22 od góry	tłoka $2n/1'$.	tłoka $= 2n/1'$.
131	3 od góry	(koloidalnie)	(prawie koloidalnie)
156	18 od dołu	od 000^0 do 1100^0.	od 1000^0 do 1100^0.
161	26 od góry	opału	osadu
169	30 od góry	K_2SO	K_2SO_4
239	13 od góry	(Rys. 49).	(Rys. 40).
270	w Tabl. I ostatnia rubryka pionowa	gr/m	gr/m^3
294	11 od góry	$p\ (gr/m^3)$	$\gamma\ (gr/m^3)$
301	w Tabl. VI ostatnia rubryka pionowa, u góry	Kampanja 1927/28	Kampanja 1929/30 r.
318	20 od góry	wchodząca	wychodząca
344	11 od dołu	*3* — po wyjściu ze stawów chłodzących, *4*, *5*, *6*, — z różnych działek	*3* i *5* — po wyjściu ze stawów chłodzących, *4* i *6* — z różnych działek
352	2 od dołu	tlenowe	chlorowe
377	w Tabl. III w drugiej rubryce pionowej, u góry	Próba I.	Próba 1.
385	16 od góry	$-(b_w + b_m) + \ldots) \ldots.$	$-(b_w + b_m + \ldots) \ldots.$
391	3 od góry	rys. 1,	rys. 61,
396	5 od dołu	$\frac{d\psi(n)}{dn} = (c_2\ \ a) \times P \times \ldots$	$\frac{d\psi(n)}{dn} = (c_2 - a) \times P \times \ldots.$
397	17 od dołu	wynoszą b_1	wynoszą b_2
398	3 od góry	$Z(c_1 - a) \times n_1 \times P \times \ldots.$	$Z = (c_1 - a) \times n_1 \times P \times \ldots$
403	6 od góry	$b_2 = (c_2 - a)\left[\frac{w_0\ \ (n_1+n_2)\gamma}{100}\right]$	$b_2 = (c_2 - a)\left[\frac{w_0 - (n_1+n_2)\gamma}{100}\right]$

Strona	Wiersz	Wydrukowano	Powinno być
403	9 od góry	$b_2 = = (c_2 - a)\left[\frac{2\,w_0 - \gamma\, n_1 (2+\varepsilon)}{100}\right]$	$b_2 = = (c_2 - a)\left[\frac{2\,w_0 - \gamma\, n_1 (2+\varepsilon)}{200}\right]$
416	w Tabl. I w ostatniej rubryce pionowej, u dołu	2,40	5,40
418	w podpisie pod Rys. 67.	melasu *p H*.	melasu od *p H*.
448	w Tabl. III w pierwszej rubryce pionowej	$\frac{n}{20}$	ca. $\frac{n}{20}$
467	14 od góry	Mieszaniny powyższego rodzaju nazywają się *mieszaninami buforowemi*.	Mieszaniny powyższego rodzaju, t. j. mieszaniny słabych kwasów z solami mocnych zasad tychże kwasów, nazywają się *mieszaninami buforowemi*.
475	w Tabl. II w drugiej rubryce pionowej, u góry	σ	σ_1
479	5 od góry	$\Delta\,\sigma_n = 49.9 - 100,0 = -51,2\%$;	$\Delta\,\sigma_n = 48,9 - 100,0 = -51,1\%$;
485	5 od góry	$\Delta\,\sigma = \sigma\,\times\gamma$	$\Delta\,\sigma = \sigma_0 \times \gamma$
485	5 od dołu	redni	średni
517	W podpisie pod Rys. 92.	*aa*. Sacharoza. *bb*. Rafinada *cc*. Rafinada.	—
562	Rys. 101, wzdłuż osi poziomej	0.15 *gr* melasu w 00 cm^3.	0,15 *gr*. melasu w 100 cm^3.
569	28 od dołu	$(A \times x) + (B \times 100) = = (A \times B) \times p$.	$(A \times x) + (B \times 100) = = (A + B) \times p$.
589	10 od góry	większe,	większej
589	16 od góry	przykrej	przykre,
608	4 od dołu	długość fali świetlnej w $m\mu$ spółczynniki gaszenia	długość fali świetlnej w $m\mu$ ⟵⟶ spółczynniki gaszenia

Errata.

Page	*Ligne*	*Au lieu de: ....*	*Il faut lire:....*
19 22 25	13 du bas 3 „ „ 7 „ „	*pérsente*	*présente*
95	26 du bas	*(28-X à 3-XI)*	*(28-X à 9-XI)*
136	17 du haut	*minimale.*	*minimum.*
248	8 du haut	*sur 100 Brix et sur 100 parties de non-sucre*	*sur 100 Brix/100 cm*^{3} *et sur 100 parties de non-sucre dans 100 cm*^{3}
296	8 du bas	$p_2 = p_w \times \frac{W}{100}$.	$p_2 = p_w \times \frac{w}{100}$.
297	8 du haut	*v est la vitesse du refroidissement*	*v'' est la vitesse du refroidissement*
298	2 du haut	$\Delta t = t_k = t_p$	$\Delta t = t_k - t_p$
298	20 du bas	*les transporteurs sont disposés de manière à travailler sous un angle vertical*	*les transporteurs sont disposés sous un angle*
303	6 du bas	*pour 100 Bx*	*pour 100 Bx dans 100 cm*^{3}
403	15 du bas	*principe de la proportionnalité technologique*	*principe de la tempérance technologique*
405	9 du haut	$b_2 = (c_2 - a)\left[\frac{2w_0 - \gamma n_1 (2+\varepsilon)}{100}\right]$	$b_2 = (c_2 - a)\left[\frac{2w_0 - \gamma n_1 (2+\varepsilon)}{200}\right]$
458	10 du bas	*L'établissement de la dépendance*	*La détermination de la dépendance*
480	12 du bas	*la Figure 72*	*la Figure 78*
567	7 du bas	*les cendres totales des sucres blancs polonais contiennent*	*les cendres totales des sucres blancs polonais non-raffinés contiennent*